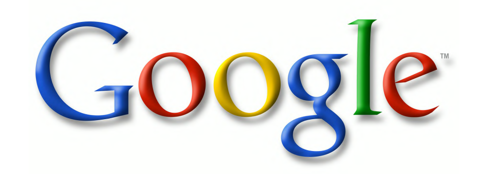
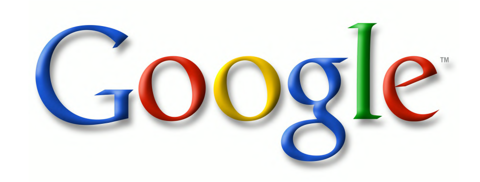
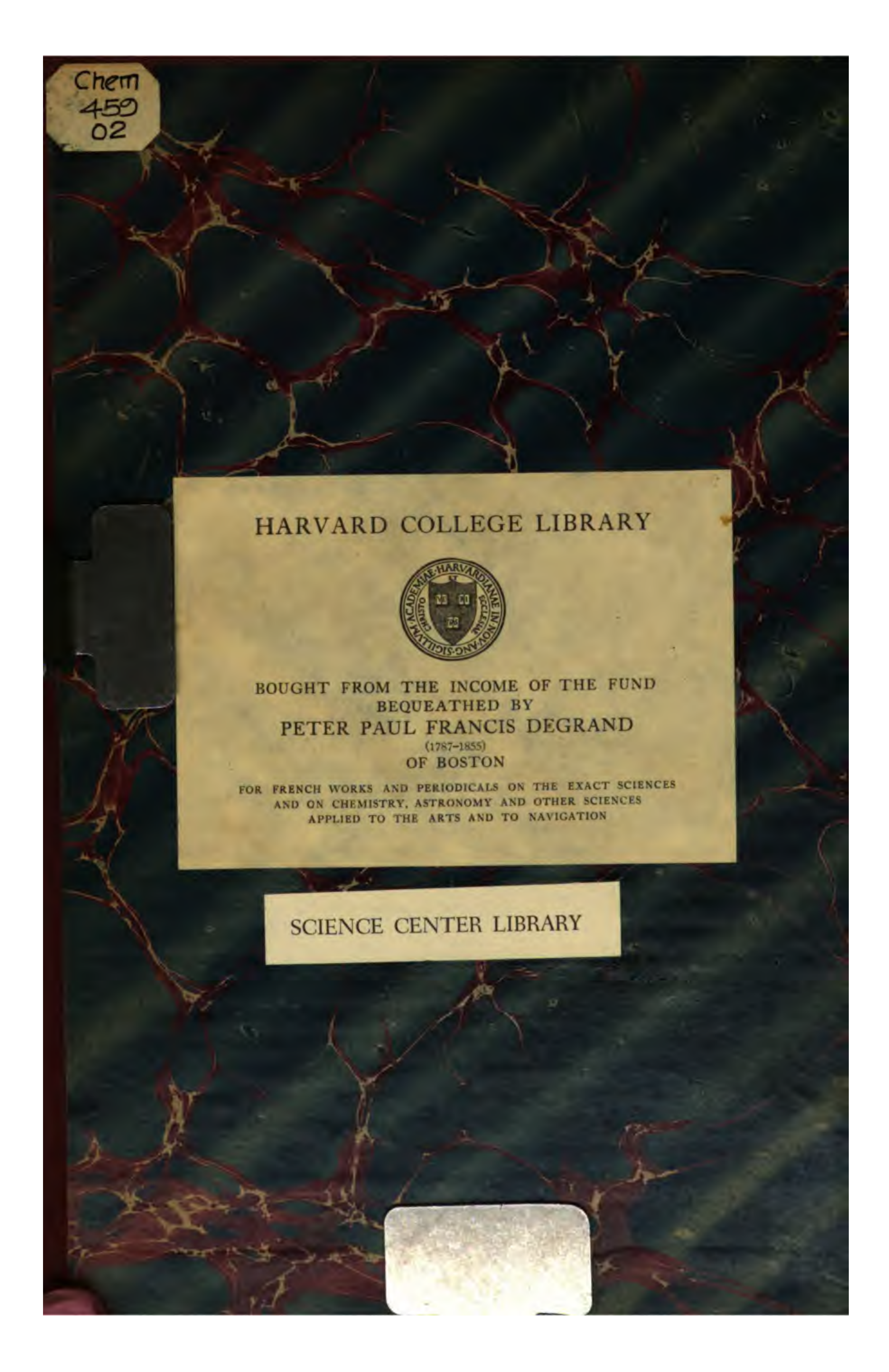
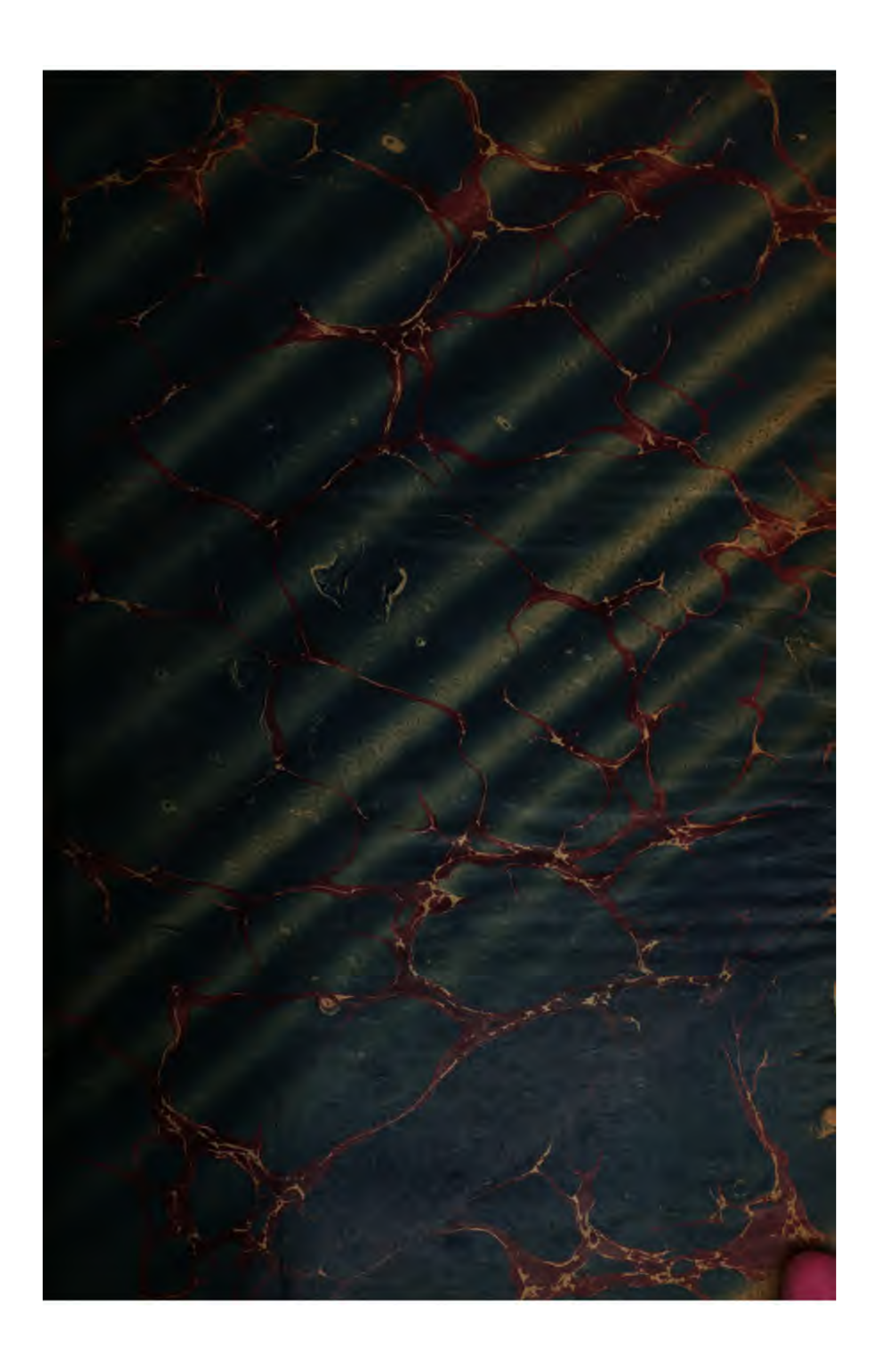
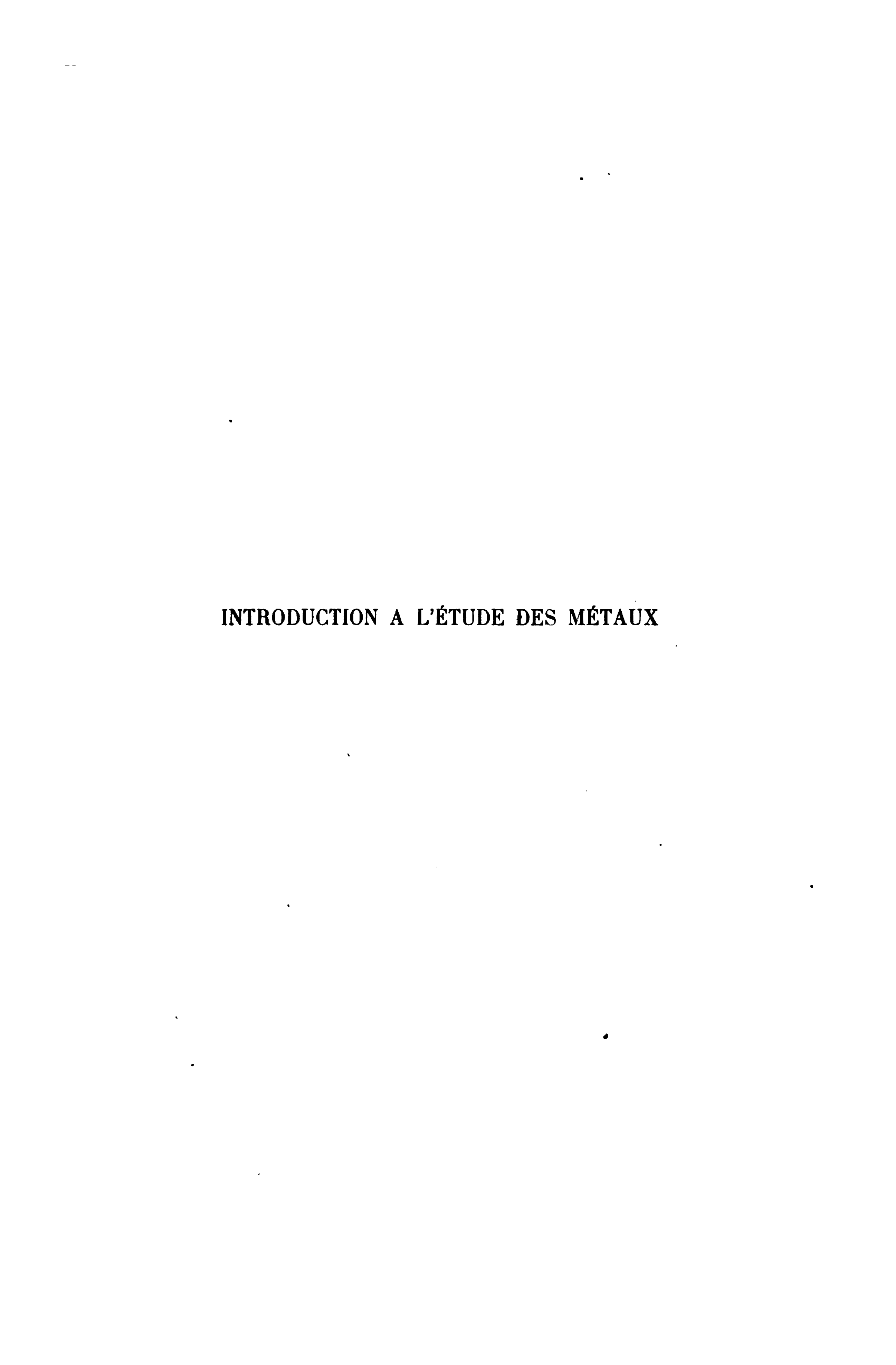







Chem
459
02
HARVARD COLLEGE LIBRARY
BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION
SCIENCE CENTER LIBRARY





INTRODUCTION A L'ÉTUDE DES MÉTAUX

INTRODUCTION

A

L'ÉTUDE DES MÉTAUX

LEÇONS PROFESSÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES

PAR

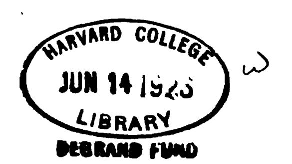
ALFRED DITTE

MEMBRE DE L'INSTITUT
PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE PARIS



PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE
4, Rue Antoine Dubois, 4

1902


HARVARD COLLEGE
JUN 14 1923
LIBRARY
DEGRAND FUND

PRÉFACE

L'étude des métaux peut être envisagée de plusieurs manières bien différentes. Quand on fait un examen particulier de chacun d'eux, que l'on recherche les qualités qui lui sont propres, les combinaisons qu'il forme et les propriétés de chacune d'elles, on constitue une monographie plus ou moins complète, plus ou moins développée de chaque métal.

Mais on peut aussi former avec les métaux et les composés métalliques des groupes de substances analogues, telles que métaux, oxydes, sulfures, chlorures, sulfates, carbonates, etc., et, sans étudier spécialement les corps qui dérivent d'un même métal, s'attacher à rechercher les propriétés communes aux substances de chaque série et les comparer à celles des groupes voisins ; on arrive de cette façon à posséder sur les matières métalliques et sur leurs combinaisons des connaissances plus générales que celles fournies par les monographies. Je me suis successivement placé à ces deux points de vue dans mes « *Leçons sur les métaux* », éditées par Mme Vve Dunod, en 1891.

On peut enfin se proposer d'acquérir une vue d'ensemble tout à fait générale, laissant de côté les détails qui concernent chaque métal, ne considérant que ce qui, à des degrés divers, appartient à tous et permettant de répondre aux grandes questions qui se présentent tout d'abord à l'esprit : D'où viennent les métaux ? Que sont-ils ? Où vont ils ?

D'où ils viennent : c'est-à-dire comment la nature nous les offre, libres ou combinés et dans ce dernier cas, com-

ment on les amène de leurs gisements dans le sol à l'état de matières industrielles.

Ce qu'ils sont : c'est-à-dire quelle est leur nature, quelles qualités essentielles leur appartiennent, comment ils se comportent vis-à-vis les autres corps, quelles relations ils ont les uns avec les autres et qui pourraient servir à en faire une classification éventuelle.

Ce qu'ils deviennent enfin, quand après avoir été isolés de leurs minerais, ils ont parcouru leur carrière dans la science, les arts, l'industrie, etc.

C'est cette troisième étude, très générale, très limitée, que j'ai essayé de présenter dans ce volume où j'ai réuni, coordonné et développé quelques-unes de mes leçons à la Faculté des Sciences. Les jeunes gens qui veulent apprendre à connaître les métaux y trouveront condensés, sur des questions importantes, les résultats exposés dans un grand nombre de mémoires originaux répartis dans des publications diverses. La lecture des différents chapitres leur donnera, je l'espère, le désir d'acquérir des connaissances plus complètes, de consulter des ouvrages plus étendus, de lire dans les recueils périodiques les travaux originaux. S'il en est ainsi, pour quelques-uns au moins et si j'ai contribué à leur faciliter le travail, j'aurai pleinement atteint le but que je me suis proposé.

Alfred DITTE.

Octobre 1901.

PREMIÈRE PARTIE

LES MÉTAUX CONSIDÉRÉS EN EUX-MÊMES

CHAPITRE PREMIER. — ORIGINE DES MÉTAUX

Les métaux ne se rencontrent que rarement à l'état libre ; le plus ordinairement ils sont engagés dans des combinaisons plus ou moins complexes et dans des conditions qui peuvent être fort différentes.

Un grand nombre de matières métallifères existent à l'état de diffusion extrême dans les roches qui constituent l'écorce terrestre ; elles y sont disséminées en proportions quelquefois très minimes et comme perdues au milieu des éléments constitutifs de ces roches ; c'est ainsi que le fer se trouve presque partout, tantôt en quantité suffisante pour donner à la pierre des teintes variées, colorant en jaune plus ou moins rougeâtre et plus ou moins foncé les grès, les calcaires, les argiles qui le renferment à l'état d'oxyde hydraté, tandis que sous la forme de fer oxydulé, il rend presque noirs les basaltes et certaines roches volcaniques ; tantôt en proportions infinitésimales trop faibles pour communiquer aux masses pierreuses une coloration appréciable, mais que l'analyse chimique décèle cependant avec facilité. Ces quantités de matière ainsi diffusées constitueraient, si elles étaient

réunies, des masses énormes, mais dans leur état actuel de dispersion extrême, l'industrie ne saurait les atteindre, et pour elle, c'est absolument comme si elles n'existaient pas.

Il n'en est plus de même, quand des causes spéciales ont rassemblé les matières métallifères dans des régions particulières et dans des espaces restreints du sol ; on appelle *gîtes métallifères* les dépôts naturels d'où l'industrie peut retirer avec profit, un ou plusieurs métaux, et on donne le nom de *minerais* aux minéraux, soit purs, soit mélangés entre eux ou avec des substances étrangères sur lesquels porte l'exploitation.

Un minerai n'est jamais homogène comme un minéral; les uns, tels que les schistes cuivreux, sont formés par une substance métallifère imprégnant une roche stérile ; d'autres présentent un mélange de minéraux et de roches assez intime pour qu'on ne puisse pas en extraire un minéral particulier : tels sont les mélanges de carbonate de chaux avec de la blende et de la pyrite ; les quartz renfermant de l'or natif. On désigne sous le nom général de *gangues* toutes les parties du minerai qui sont inutiles et quelquefois nuisibles, et on cherche à s'en débarrasser le plus possible par l'exploitation d'abord, par le triage et par la préparation mécanique ensuite, enfin par le traitement métallurgique.

Il est aisé de comprendre que la proportion de métal qu'un minerai doit contenir pour être industriellement exploitable dépend des circonstances locales, et de l'état actuel de la métallurgie, que par suite, telle matière, rejetée à une époque déterminée, puisse ultérieurement être traitée d'une façon avantageuse ; c'est ce qui a lieu dans les mines du Laurium, où l'on traite des matières abandonnées autrefois lors de leur première exploitation. Cette proportion dépend aussi de la nature du métal ; une substance ferrugineuse n'est guère exploitable si elle renferme moins de 100 kilos de fer à la tonne ; un minerai d'argent est riche au contraire s'il contient 3 millièmes de ce métal ; quelques millionièmes d'or dans une roche aurifère suffisent pour en rendre possible le traitement industriel.

PREMIÈRE SECTION — DES GITES MÉTALLIFÈRES

Allure de ces gîtes, leurs relations avec les roches encaissantes.

On peut diviser les gîtes métallifères d'après leurs formes extérieures en *gîtes réguliers et gîtes irréguliers.* Les gîtes réguliers comprennent : 1° les *couches sédimentaires* toujours parallèles aux strates encaissantes et, comme elles, primitivement horizontales ; 2° les *gîtes filoniens* (filons, amas filoniens, champs de fractures, grottes remplies, etc).

Les gîtes irréguliers ont rarement une grande importance pratique ; ils comprennent les amas de matière métallifère formés au milieu d'une roche, et qui, suivant leurs dimensions, portent les noms d'amas, de lentilles, de poches, de mouches, et de grains.

I. — Gîtes réguliers

Leur forme idéale serait celle d'un plateau plan plus ou moins épais ; ils s'en rapprochent quelquefois, mais le plus souvent le plateau est déformé, les couches qui le comprennent ne sont pas planes et il s'en détache des ramifications qui font disparaître les limites nettes du gîte. Pour déterminer la position d'un gîte régulier dans l'espace on fait abstraction de toutes les irrégularités accidentelles en le ramenant à la forme théorique d'un plan, que l'on définit par deux droites : 1° une horizontale du plan, la *direction,* dont la position est fixée par l'angle qu'elle fait avec le méridien astronomique ou avec le méridien magnétique ; cet angle, qui porte le nom de *direction,* s'exprime soit en heures, soit en degrés : 2° la *ligne de pente,* droite située dans le plan du gîte perpendiculairement à la ligne de direction ; elle fait avec l'horizon un angle qu'on appelle *inclinaison* ou *pendage* et qui s'exprime en degrés.

Quand la forme d'un gîte aplati est très irrégulière, la direction et l'inclinaison ne sont pas constantes, mais on peut toujours, des directions et inclinaisons locales, déduire une direction et une inclinaison moyennes ou générales.

On donne le nom de *puissance* ou *épaisseur* d'un gîte à la longueur de la portion de perpendiculaire commune aux deux plans qui limitent le plateau, comprise entre ces deux plans ; la roche située au-dessous du gîte en est le *mur*, celle qui est au-dessus en forme le *toit ;* on voit que si le pendage est de 90 degrés, il n'y a plus ni toit ni mur. La partie du gîte qui apparaît à la surface du sol, ou qui en est voisine, s'appelle *l'affleurement.*

Gîtes stratifiés

Ils se sont formés, comme les roches stratifiées, à la surface du sol par des dépôts successifs au sein d'une masse liquide ; ce sont donc des formations sédimentaires, qui ne peuvent jamais se trouver intercalées dans des roches éruptives. Ils sont en stratification concordante avec les gîtes environnants, montrant ainsi qu'ils sont plus récents que leur mur et plus anciens que leur toit. On en peut distinguer deux espèces principales : les couches et les amas stratifiés.

Couches. — Elles sont caractérisées par une étendue considérable sans discontinuité essentielle, et une puissance relativement faible qui souvent diminue graduellement jusqu'à devenir nulle, donnant lieu à une *serrée* ou *crain*, dans lequel

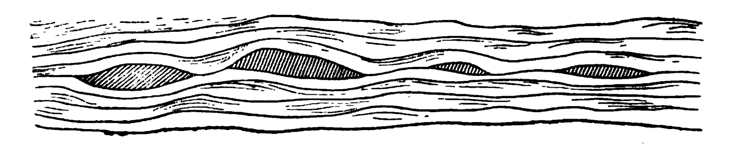


Fig. 1.

la couche est ordinairement représentée par un mince filet d'argile. L'expérience a montré qu'en général à une serrée succède une *réouverture*, c'est-à-dire une augmentation graduelle de la puissance, et quand les serrées sont fréquentes

et rapprochées, le dépôt prend la disposition dite en *chapelet* (fig. 1) ; chaque élément de celui-ci est alors formé par un amas stratifié. Si le mur d'une couche présente de grandes inégalités elles ont en général été nivelées par la sédimentation et la puissance de la couche est très variable ; enfin il arrive souvent que la minéralisation à l'intérieur d'une couche a été interrompue par la production de masses rocheuses parallèles à la stratification (*nerfs* ou *barres*), qui divisent la couche en un certain nombre de *bancs*.

Il est très vraisemblable qu'à l'origine, les couches se sont déposées horizontalement, mais il est très rare qu'elles aient conservé cette position et n'aient pas éprouvé des dérangements de plusieurs sortes. Le plus ordinairement la couche s'est ondulée et pliée, sans avoir perdu sa continuité, mais il peut arriver aussi que le plissement, ou une pression, aient provoqué une déchirure ; la couche est alors interrompue et quelquefois les deux parties, séparées par une fente, se sont déplacées l'une par rapport à l'autre, le toit et le mur participant d'ailleurs à tous ces accidents. Un autre dérangement très fréquent consiste en un plissement intense qui produit des soulèvements en forme de dômes *(selles)* A (fig. 2) et des affaissements en forme de dômes renversés *(bateaux)* B ; le plissement peut être assez accentué pour que les flancs des plis deviennent verticaux, on dit alors que la couche est *dressée* ou forme un *dressant* ; enfin si le mouvement a été assez intense pour rendre les deux flancs parallèles, l'un d'eux est renversé, le mur est devenu le toit (fig. 3).

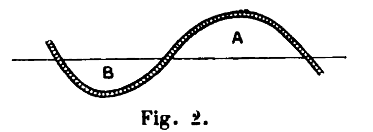


Fig. 2.

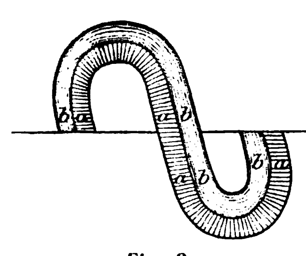


Fig. 3.

Il peut arriver encore que le terrain stratifié, dont la couche considérée fait partie, se soit fendu, et que la production de la fente ait été accompagnée d'un déplacement relatif des deux parties de terrain qu'elle sépare ; s'il est formé là ce

qu'on appelle une *faille*, et le déplacement porte le nom de *rejet* ou de *saut* (fig. 4) ; les failles ont la forme de plateaux, et leur allure est celle que nous trouverons aux filons, elles traversent les roches dans les directions les plus variées, généralement sous une inclinaison assez forte (de 50° à 80°) et leur puissance varie entre des limites très étendues. Quand l'exploitation d'une couche rencontre une faille derrière

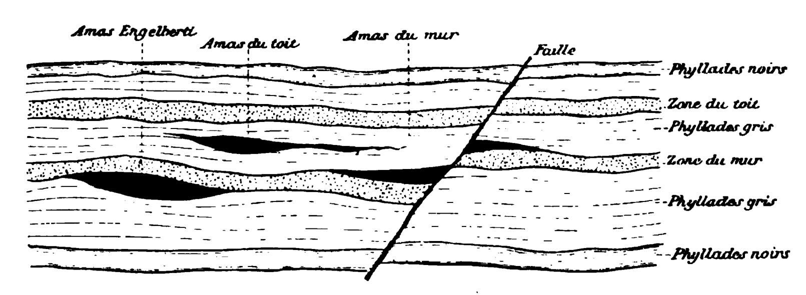


Fig. 4. — Gites de cuivre de Schmöllnitz.

laquelle la couche disparaît, on est obligé de procéder à des travaux de recherche de la couche, basés sur ces faits d'expérience que, dans la plupart des cas : 1° les failles et les parties de couches rejetées par elles ont la forme de plateaux à surfaces parallèles ; 2° que les intersections de ces surfaces, au nombre de quatre, sont parallèles entre elles ; 3° que le déplacement s'est fait suivant la ligne de pente de la faille.

Amas stratifiés. — Les amas sont des gîtes stratifiés qui offrent, avec une étendue réduite, des puissances très variables et relativement importantes ; ils présentent souvent la forme lenticulaire et nous avons dit plus haut, comment, par des serrées, se fait le passage d'une couche à une série d'amas stratifiés reliés entre eux par une mince couche d'argile; on conçoit du reste qu'entre les couches et les amas il soit impossible de tracer une ligne de démarcation ; les amas de grandes dimensions s'appellent *amas-couches* ; ceux de peu d'étendue sont qualifiés *rognons* ou *nodules*. Il est vraisemblable que, tout comme les couches, ils se sont formés dans des plans horizontaux, puis qu'ils ont été relevés, incli-

nés, déformés, ou même rejetés par des failles, comme les strates du terrain encaissant.

Quand des amas stratifiés doivent leur origine à un même phénomène de sédimentation, qu'ils ont tous le même mur plus ancien qu'eux, le même toit plus récent, qu'ils s'étendent sur une grande surface, ils constituent un *système d'amas stratifiés* (fig. 1) qui, au fond, ne diffère en rien d'une couche en chapelet ; et de même que plusieurs couches ont pu se déposer successivement dans un même bassin, de même on trouve souvent plusieurs systèmes d'amas stratifiés les uns au-dessus des autres (fig. 4). Certains de ces systèmes présentent une étendue considérable ; on en connaît, par exemple, un qui, formé par des lentilles de fer carbonaté lithoïde et de sphérosidérite, occupe sur le versant nord des Carpathes, une longueur d'environ 600 kilomètres depuis la Bukovine jusqu'en Moravie.

Il peut arriver enfin que des lentilles métallifères soient distribuées en diagonale dans le plan d'une couche, c'est-à-dire dans une direction intermédiaire entre l'horizontale et la ligne de pente ; telles sont les lentilles de pyrite cuivreuse, de pyrite de fer et de magnétite qu'on exploite à Prettau, dans le Tyrol.

Gîtes filoniens

Les couches de l'écorce terrestre formées par des roches stratifiées sont susceptibles d'éprouver des fractures dues à deux causes principales : 1° le changement de volume que la roche subit par suite d'un refroidissement, d'une dessiccation ou d'une modification dans sa composition chimique ; 2° des pressions inégales dues à des mouvements du sol, tels que tremblements de terre, soulèvements, affaissements. Toute fracture produit une fente, qui, lorsqu'elle a été ultérieurement remplie de matières minérales, devient un *filon* ou une *veine*, selon les dimensions, avec, bien entendu, tous les termes de passage de la veine la plus petite au filon le plus puissant ; le toit et le mur du filon en constituent les *épontes* et on nomme *salbandes* les surfaces de contact des

épontes avec le filon ; la distance des salbandes mesure la puissance du filon.

Filons. — On distingue les filons en simples et composés : les *filons simples* sont remplis principalement de minéraux et ne renferment qu'accidentellement des fragments de la roche encaissante, ils sont caractérisés par deux salbandes qui les séparent nettement de leurs épontes et leur puissance dépasse rarement deux mètres ; les veines appartiennent toujours à l'ordre des filons simples (fig. 5).

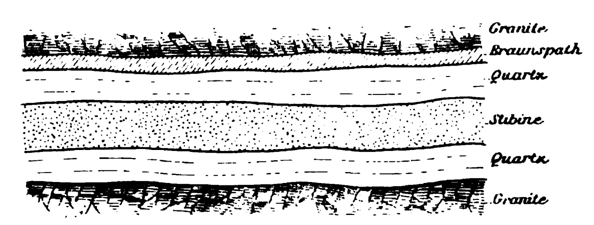


Fig. 5. — Filon de stibine de Magurka.

Les *filons composés* sont surtout pierreux ; ils ont été remplis soit par la roche encaissante elle-même, soit par des produits de transformation, chimique ou mécanique, de cette roche ; des filons simples réguliers ou des veines irrégulièrement distribuées traversent le remplissage, les salbandes sont confuses et il est impossible d'établir une séparation tranchée entre le filon et ses épontes ; 1° parce que la roche encaissante passe graduellement à la roche altérée du remplissage ; 2° parce que les veines pénètrent dans les épontes et s'y perdent peu à peu. La puissance des filons composés peut être très considérable et dépasser 40 mètres.

Simples ou composés, les filons peuvent rejeter leur roche encaissante, et ce rejet a toujours eu lieu quand un filon transversal n'a pas les mêmes couches au mur et au toit. Ce phénomène s'observe principalement dans les filons composés qui, alors, présentent une salbande nette au mur, avec un passage graduel du remplissage à la roche du toit, car celui-ci a éprouvé un fendillement plus ou moins prononcé, de sorte qu'une salbande nette au toit est très rare. On comprend aisément que le mur d'une fente ouverte dont le toit prend un mouvement descendant ne puisse plus se fissurer,

tandis que ce toit, constamment ébranlé par son mouvement, se fendille de plus en plus, et éprouve des altérations mécaniques bien plus énergiques que celles dont le mur est le siège.

Quand des filons sont situés au contact de deux roches, l'une d'elles est éruptive, l'autre stratifiée et ils prennent le nom de *filons de contact* : tel est le filon de la fosse Haus-Baden, près de Badenweiler, dans le sud de la forêt Noire, renommé pour ses magnifiques cristaux de minerais oxydés de plomb, et situé au contact de granite et de grès bigarré. Les filons de contact peuvent, où bien avoir été produits par un rejet, ou bien devoir leur origine à l'élargissement, suivi d'un remplissage, du joint de la roche éruptive avec la roche sédimentaire ; ces deux modes de production ont probablement l'un et l'autre existé. Les filons qui rejettent leur roche encaissante présentent, aux points où le toit et le mur sont différents, l'aspect de filons de contact, mais ils en doivent être distingués, l'une des épontes n'étant pas formée par une roche éruptive.

Direction des filons. — Les filons peuvent avoir toutes les directions, et ils se divisent en trois groupes types : 1° les *filons réticulés*, caractérisés par ce fait que les cassures principales d'un district filonien, sont orientées dans toutes les directions et se croisent de manière à former un réseau présentant cependant quelques directions dominantes ; l'Erzgebirge saxon est riche en filons réticulés ; 2° les *filons parallèles*, dans lesquels une direction unique est prédominante : tels sont les filons aurifères de Californie ; un ensemble de filons parallèles en direction et se poursuivant sur une grande longueur constitue un *système de filons* ; 3° enfin, les *filons rayonnants*, formant des faisceaux ou des rayons qui divergent en partant d'un même point : on en trouve un exemple remarquable dans l'Oberhartz, où les rayons divergent dans trois directions, dont deux surtout sont très nettement accusées ; les filons rayonnants se rattachent du reste aux deux premiers groupes par d'innombrables termes de passage.

Inclinaison des filons. — L'inclinaison, comme la direction, d'un filon peut être quelconque, cependant sa valeur

est, le plus souvent, comprise entre 70 et 80 degrés, et il est très rare qu'un filon soit horizontal ou très couché sur l'horizon.

Longueur et puissance des filons. — L'étendue d'un filon dans le sens de sa direction en constitue la *longueur* ; elle peut être inférieure à un mètre, elle peut aussi atteindre 8, 10, 16 kilomètres et davantage ; le principal filon de quartz aurifère de Californie, qui, avec quelques solutions de continuité, paraît s'étendre sur un espace de 112 kilomètres, est le plus long filon connu.

L'étendue d'un filon dans le sens de l'inclinaison est sa *profondeur* : la plus grande que l'on connaisse jusqu'ici, à été atteinte au puits Adalbert, a Przibram (Bohême) ; elle est de 1000 mètres environ.

La puissance d'un filon est ordinairement variable ; quand le filon diminue progressivement d'épaisseur jusqu'à se réduire à une simple fente, où à disparaître entièrement, on dit qu'il se termine en *coin* ou qu'il est en *serrée* (fig. 6), et c'est ordinairement, ainsi que les filons se terminent, tant en direction qu'en inclinaison. Quand le filon présente des serrées ou des élargissements se succédant à courte distance, on dit qu'il est *lenticulaire*, ou qu'il présente une *allure en chapelet* (fig. 7).

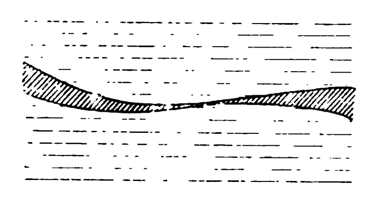


Fig. 6.

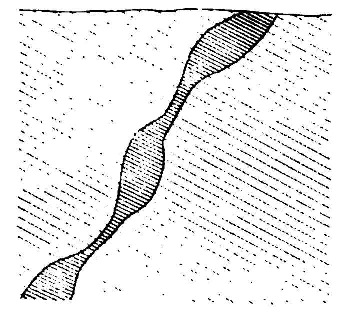


Fig. 7.

Ramification des filons. — Un filon se ramifie quand il se divise en plusieurs filons plus petits, en veines divergentes qui se poursuivent plus ou moins loin et finissent par disparaître en se terminant en coin (fig. 8) ; les ramifications sont fréquentes quand un filon passe d'une roche à

une autre, elles montrent bien que ces gîtes doivent leur origine à des cassures de la roche encaissante. Un petit filon qui se détache d'un grand, ou qui l'accompagne d'une manière quelconque, ou qui relie deux filons parallèles ou obliques, porte plus particulièrement le nom de *veine*.

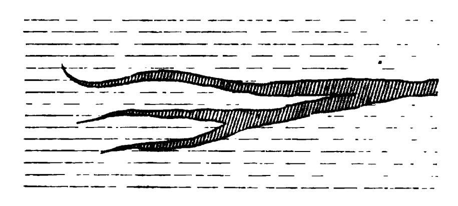


Fig. 8.

Rencontre des filons. — Lorsque des filons se rencontrent, ils peuvent se comporter de quatre manières principales, et donner lieu à une rencontre simple, à un croisement, à une déviation, à un rejet.

Il y a *rencontre* quand deux filons se rejoignent sous un angle aigu et continuent ensuite à cheminer côte à côte (A, fig. 9) ; la rencontre peut être suivie d'une séparation ou bifurcation B et l'ensemble d'une bifurcation et d'une rencontre forme une ramification arquée C. La rencontre est le mode habituel de réunion des filons rayonnants ; on la trouve aussi dans les filons parallèles quand ils sont réunis par des veines ; elle est rare dans les filons réticulés.

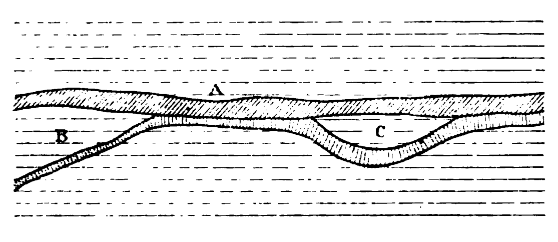


Fig. 9.

Lorsque deux filons se rencontrent sans que leur direction soit altérée, il y a *croisement* ; il est *orthogonal* si les deux directions sont perpendiculaires l'une à l'autre, *oblique* si elles forment un angle aigu ; deux filons parallèles qui ont des inclinaisons différentes donnent lieu à un croisement *isogonal.* Quand des filons se croisent, c'est leur remplissage qui sert, lorsqu'il présente des différences appréciables, à en déterminer l'âge relatif, et c'est le plus récent qui prend le nom de filon croiseur.

Si le filon croiseur, après avoir rencontré le filon croisé, lui reste réuni pendant quelque temps avant de le traverser (*s'y traîne*), on dit qu'il y a *déviation* (fig. 10). Celle-ci est souvent accompagnée d'une solution complète de continuité du filon dévié, lequel a été rejeté par celui qui l'a dévié (fig. 11) ; on reconnaît qu'il en est autrement quand les deux parties séparées, rapprochées l'une de l'autre par la pensée, ne se correspondent pas du tout, comme elles le feraient si on avait affaire à un phénomène de rejet, abstraction faite bien entendu des irrégularités produites par les fractures. Très ordinairement le filon dévié n'est ramifié que de l'un des côtés du filon déviant et cela exclut l'hypothèse d'un rejet ; il peut arriver d'ailleurs que les deux filons soient déviés l'un et l'autre et cela sans qu'on puisse admettre qu'il y a eu rejet.

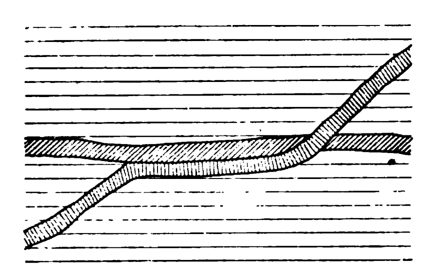


Fig. 10.

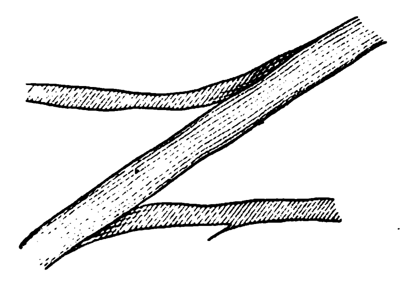


Fig. 11.
Déviation d'un filon à Andreasberg.

Nous avons dit que souvent les filons rejettent leur roche encaissante : quand celle-ci contient déjà un autre filon, il participe naturellement au déplacement, se trouve subir un *rejet*, et le phénomène ressemble beaucoup, en apparence, à celui de la déviation ; au point de vue de leur position relative, le filon croiseur qui produit un rejet correspond au filon déviant et le filon rejeté au filon dévié, mais ici le filon croiseur est le plus récent, tandis que dans les déviations c'est le contraire qui a lieu, le filon dévié est le moins ancien.

On donne le nom de *champ de fractures* à un réseau de fentes enchevêtrées, datant généralement de plusieurs époques, se recoupant et se rejetant l'une l'autre, et qui, à la

suite d'un remplissage ultérieur, sont devenues des filons. On les observe surtout dans les massifs soumis depuis longtemps à une succession d'efforts discordants, tels que ceux du Hartz, de la Saxe, de la Bohême (Freiberg, Marienberg, Joachimsthal, etc.), des Cornouailles, etc.

II. — Gîtes irréguliers

Leur seul caractère est l'irrégularité de leur forme qui les rend très difficiles à décrire ; tels sont les *amas* ; leurs dimensions peuvent atteindre et même dépasser 100 mètres, comme c'est le cas pour l'amas de calamine de la Vieille-Montagne, aux environs d'Aix-la-Chapelle, qui atteint 260 mètres de long sur 65 environ de largeur et de profondeur ; l'amas d'étain de Hubertus, près de Schlaggenwald, en Bohême, a 120 mètres de profondeur sur plus de 600 mètres de circuit. Les remplissages de grottes et les gîtes métamorphiques forment souvent des amas.

On donne le nom d'*amas entrelacés* à des amas de roches éruptives (granite, porphyre, etc.) traversées par un si grand nombre de filons métallifères rapprochés, et en outre si complètement imprégnées du minerai à côté des filons, qu'on ne peut exploiter séparément ces derniers de leurs épontes minéralisées, et qu'il faut abattre toute la roche ; les amas *stannifères* de l'Erzgebirge saxon, de la Bohême et du Cornwall en sont des exemples. Le contact de ces amas avec leur roche encaissante est souvent peu net, il renferme parfois des roches particulières et d'aspect spécial, comme les schistes talqueux ou chloriteux.

Les *poches* sont des amas de petites dimensions ; telles sont les grottes que l'on rencontre dans les calcaires et qui sont remplies d'hématite brune. Les *mouches* sont de très petites masses de minerai isolées et disséminées. Les *grains* sont des masses encore plus petites, on en trouve à l'état d'inclusions dans presque toutes les roches, aux surfaces de séparation de deux roches différentes, etc.

Nature du remplissage des gîtes métallifères.

Les gîtes métallifères sont remplis de minéraux et de roches formant les mélanges les plus variés ; ordinairement les parties *riches* très chargées de minerai métallique, et les parties *pauvres* ou *stériles* alternent les unes avec les autres. Presque tous les minéraux connus se rencontrent dans les gîtes métallifères, mais un petit nombre d'espèces minérales y jouent seules un rôle important et donnent aux gîtes un facies caractéristique. A côté des minéraux, les roches ont dans le remplissage un rôle prédominant et en forment souvent la masse principale ; rarement elles ont été amenées de loin, et ce sont le plus souvent des débris de la roche encaissante, chimiquement ou mécaniquement modifiée.

Le remplissage d'un gîte métallifère peut être homogène ou simple, hétérogène ou composé.

Remplissage homogène. — Il est formé de masses minérales continues, pures ou à peu près, compactes, et tantôt cristallines, tantôt amorphes. Beaucoup de couches de minerais de fer sont formées de minerai homogène ; le quartz, la barytine, la calcite en masses homogènes sont extrêmement répandus.

Remplissage hétérogène. — Sa structure varie beaucoup avec la grandeur, la forme, le mode d'association des éléments qui le composent ; on peut en distinguer cependant trois modes assez nets : la structure uniforme, la structure zonée, la structure en inclusions minérales.

1° Structure uniforme. — La texture du granite représente le type de cette structure, les éléments cristallisés de cette roche étant uniformément répandus dans sa masse, suivant toutes les directions ; or, des minerais associés soit entre eux, soit avec des gangues, peuvent former des mélanges analogues ; c'est ce qui a lieu dans les filons de l'Oberhartz où quartz, calcite, galène, blende et pyrite cuivreuse forment

des mélanges uniformes. Le plus souvent les cristaux ne sont pas nets, ils se sont déposés dans des solutions concentrées, et dans des conditions telles, que les individus isolés se sont réciproquement gênés dans leur développement ; ils se touchent par des surfaces de contact qui ne sont pas des faces cristallines et forment des agrégats plus ou moins confus. La cristallisation n'a pu s'accomplir librement, que là où il est resté des cavités remplies de substances dissoutes ou fondues, elle a donné lieu alors à des *géodes* dont les parois sont tapissées de cristaux quelquefois très beaux.

2° **Structure zonée.** — Elle se présente quand les éléments du remplissage sont disposés en zones formant soit des couches, soit des croûtes.

Les *couches* sont propres aux gîtes stratifiés ; elles sont caractérisées par le fait qu'elles sont développées d'un seul côté du mur, vers le toit du gîte ; la zone la plus voisine du mur est la plus ancienne, la zone la plus rapprochée du toit est la plus récente. Dans les amas métallifères, la structure zonée est l'indice que l'on est en présence d'un gîte stratifié.

Les *croûtes* sont particulières aux cavités, filons et grottes ; elles sont constituées par un revêtement minéral, qui recouvre les surfaces soit de roches soit d'autres minéraux plus anciens. Lorsque plusieurs croûtes se recouvrent les unes les autres la structure devient zonée, chaque zone pouvant du reste être formée, et ceci s'applique également aux couches, d'une seule espèce minérale ou de plusieurs ; elle peut donc, comme le remplissage entier, être homogène ou hétérogène. La forme des croûtes dépend toujours de celle des parois de la cavité dans laquelle elles se sont formées ; celle qui est en contact immédiat avec la paroi est la plus ancienne, elle est recouverte par celle qui s'est déposée la seconde, et ainsi de suite, les zones successives étant symétriquement disposées sur deux parois opposées, telles que les deux épontes d'un filon. L'épaisseur du revêtement est très variable, tantôt elle se réduit à un millimètre, tantôt elle dépasse un mètre ; quelquefois elle est uniforme et la croûte demeure constamment parallèle aux parois, d'autres

fois au contraire elle présente de grandes variations de puissance. Il peut arriver enfin, que chaque matière minérale n'ait pénétré qu'une seule fois dans la cavité, cas auquel la symétrie des croûtes est dite *simple* (fig. 12, calcite) ; elle est *multiple* quand les dépôts de la même substance se répètent plusieurs fois (fig. 13).

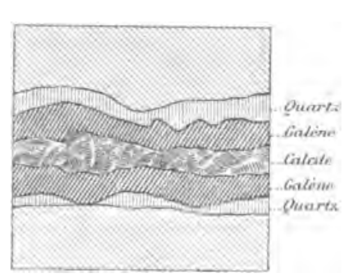


Fig. 12.

Le dépôt de croûtes peut avoir lieu non-seulement sur les parois de la cavité considérée, mais aussi sur des fragments de la roche encaissante, ou sur des masses de matières minérales plus

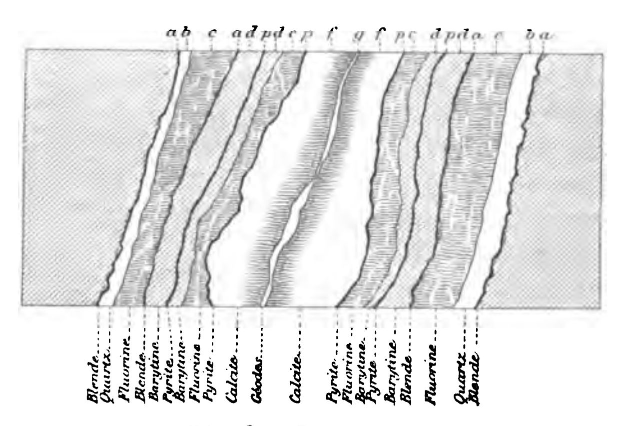


Fig. 13. — Filon Drei Pringen Spat, à Freiberg.

anciennes qui se trouvent fréquemment à son intérieur ; ceux-ci se revêtent alors de dépôts disposés concentriquement. Si ces fragments sont entourés de croûtes très régulières, ils prennent le nom de minerais *orbiculaires* : dans ce cas, les divers fragments ne se touchent jamais et ils semblent nager librement dans la substance minérale qui les empâte.

Quand la formation de ces couches concentriques a lieu dans des cavités incomplètement remplies, les dépôts les

plus récents prennent la forme de cristaux tapissant des géodes, comme celles des roches amygdaloïdes; ces cristaux peuvent, à leur tour, lorsque une nouvelle arrivée de matière a lieu dans la cavité, se trouver recouverts d'une couche plus nouvelle formant une nouvelle géode, et ainsi de suite. On appelle *géode ouverte* celle qui est la plus récente, et *géodes fermées*, celles, plus anciennes, qui ont été recouvertes par des dépôts postérieurs ; les exemples de ce genre de structure abondent dans les filons de l'Oberhartz, où des scalénoèdres de calcite, enveloppés de quartz et de galène, se trouvent entre les fragments des épontes recouverts de croûtes et sont eux-mêmes entourés de calcite plus récente.

3° **Structure en inclusions minérales.** — Les inclusions sont constituées par des cristaux, des agrégats cristallins de forme et de nature quelconque, des concrétions, des oolithes, etc., entièrement entourés, soit par une roche, soit par une matière minérale différente : l'inclusion peut d'ailleurs être contemporaine de la substance qui l'entoure (*sécrétion*) ou y avoir pénétré postérieurement (*imprégnation*).

Genèse des gîtes métallifères.

Après avoir examiné la structure du remplissage des gîtes métallifères, il convient de rechercher comment ces gîtes ont pris naissance et, pour cela, de considérer séparément les gîtes stratifiés, et ceux qui ne le sont pas.

I. — Gîtes stratifiés

Les couches et les amas stratifiés ont nettement le caractère de dépôts successifs formés au sein de l'eau, ce sont des formations sédimentaires métallifères : ainsi la stratification bien nette des couches de fer carbonaté, la présence des fossiles que l'on y rencontre, permettent d'affirmer que ce minerai, plus ou moins mélangé d'argile, s'est produit partout où il s'est formé des dépôts dans des solutions carbona-

tées et ferrugineuses en présence de corps fortement réducteurs Si ces derniers sont absents, l'eau qui renferme du carbonate ferreux, dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique, dépose, lorsque celui-ci se dégage, de l'oxyde de fer plus ou moins hydraté à l'état de limonite compacte ou ocreuse, d'hématite brune, ou d'ocre jaune.

D'une façon analogue, la finesse de la stratification, la présence de fossiles, l'étendue du gîte, qui recouvre plusieurs milliers de kilomètres carrés, établissent clairement le caractère sédimentaire de la couche de schiste cuivreux du Zechstein allemand dans lequel les minerais (chalcopyrite, phillipsite, chalcosine, pyrite, etc...) se présentent sous la forme de concrétions métallifères. Ils se sont vraisemblablement déposés en même temps que les boues charbonneuses qui ont formé, en se consolidant, le schiste marneux et bitumeux qui enveloppe les minéraux, car ils ne peuvent y avoir pénétré ultérieurement, après le recouvrement de ce schiste marneux par les couches plus récentes du Zechstein.

Si, d'une façon générale, on doit admettre que les minerais se sont séparés sous leur forme actuelle dans les dépôts stratifiés au moment de la formation de ceux-ci, il est cependant des cas où la roche a été réellement imprégnée de la substance métallifère à une époque postérieure à celle de sa production ; on en trouve un exemple bien net à Chessy, où le grès bigarré est rempli de minerais oxydés de cuivre là où il est en contact avec une roche éruptive chargée de pyrites, et là seulement ; de telle sorte, qu'il ne peut exister aucun doute sur l'origine des minerais cuivreux contenus dans le grès.

Les amas stratifiés métallifères appartiennent, pour la plupart, à la formation primitive, et leurs remplissages sont généralement en stratification concordante avec les couches de la roche encaissante ; ils abondent surtout dans les schistes cristallisés, et ne se rencontrent plus qu'isolés dans les couches paléozoïques. Cela tient à ce qu'une atmosphère dense et une haute température favorisent la formation des minéraux métallifères ; il est fort possible d'ailleurs que ces minerais ne se soient pas déposés sous la forme en laquelle nous

les trouvons actuellement, et qu'ils aient subi, après leur dépôt, des modifications métamorphiques.

Indépendamment des gîtes stratifiés formés à la suite de *précipitations chimiques*, il en est d'autres qui sont des dépôts d'alluvion et dont la formation correspond à une *préparation mécanique* sous l'influence de la densité. En même temps que le travail de désagrégation des roches s'effectue, il se produit un classement de leurs éléments par ordre de densité, les minéraux les plus lourds étant entraînés moins loin que les matières légères qui flottent dans le courant, et tendant à s'accumuler au fond, dont les inégalités les retiennent. C'est ainsi que dans les placers de la Californie, on observe que la couche riche est au contact de la roche du fond et qu'elle est surtout abondante dans les fissures de cette roche ; de même l'étain de Malacca forme sur le fond des roches anciennes une couche au-dessous de laquelle on a souvent retrouvé presque directement les filons d'où il provenait.

II. — Gîtes non stratifiés

Filons. — Nous avons dit que les filons proviennent de fentes qui se sont ouvertes dans la croûte terrestre à la suite des mouvements qu'ont amenés le refroidissement, ainsi que les érosions et les modifications dues à l'action des eaux ; le remplissage d'une telle fente n'est pas aussi simple que celui d'un vase quelconque ; pendant le temps qu'il se produit, les parois sont agitées d'une façon continue ou intermittente, il se fait un broyage mécanique de la roche encaissante et des produits de remplissage déjà déposés ; il s'accomplit enfin des réactions chimiques entre les éléments de la roche et les solutions qui circulent dans la fente avec une vitesse plus ou moins grande, à une température plus ou moins élevée.

Filons stériles. — Quand le remplissage du filon est pierreux et d'origine mécanique, il donne lieu à un *filon stérile* rempli de fragments de roches et de masses, sableuses ou boueuses, provenant de leur broyage. Ces matières sont des

débris de la roche encaissante ; quelquefois cependant, mais le fait est rare, elles en diffèrent essentiellement au point de vue pétrographique ; dans ce cas, ou bien elles ont été amenées de loin dans les fentes, ou bien elles peuvent avoir une origine chimique et provenir de réactions exercées sur les roches par les dissolutions qui se trouvent en contact avec elles.

Filons non stériles. — Lorsqu'un filon n'est pas stérile, les gangues et les minerais qu'il renferme sont généralement cristallisés et présentent les caractères les plus certains d'une formation en place ; on ne trouve jamais dans les filons minéralisés ni roches fondues, ni traces de fusion; les silicates ne s'y rencontrent qu'en croûtes, ou à l'intérieur de géodes, sans jamais former les mélanges caractéristiques des roches éruptives ; ces phénomènes sont incompatibles avec une formation par voie ignée. Sans doute la sublimation, l'action de diverses vapeurs sur des corps portés au rouge peut permettre d'obtenir quantité de minéraux, mais on n'a jamais reproduit de cette manière la barytine, la calcite, la fluorine que les filons renferment presque toujours. D'ailleurs on ne trouve pas dans ceux qui traversent les roches sédimentaires, ou dans leur voisinage, les traces des températures très élévées qui sont nécessaires aux sublimations, et l'on ne peut guère admettre la formation de dépôts, par cette voie, que dans les filons dus à des fissures de roches éruptives ; il en résulte qu'en dehors des filons stériles, remplis par les débris des roches encaissantes, le seul procédé admissible pour le remplissage des fentes ou des fissures qui traversent les roches stratifiées, est celui de la voie humide qui, selon toute apparence, a servi aussi à remplir une partie des filons traversant les roches éruptives. Les fentes qui ont été, comme on vient de le voir, remplies à la suite de la circulation d'eaux chargées de matières minérales, donnent lieu à des *filons concrétionnés.*

Filons massifs. — Il est enfin un troisième mode de remplissage qui donne naissance à des filons dits *injectés* ou *massifs.* On appelle *gîtes massifs* ceux qui ont avec les roches éruptives, ou massives, des rapports évidents et une

communauté d'origine ; ils comprennént toutes les roches éruptives cristallines (diabase, péridotite, syénite, etc.) qui renferment des minéraux tels que la magnétite, dans des conditions qui impliquent une production simultanée de la roche et du minerai. Celui-ci est alors toujours réparti d'une façon irrégulière, en cristaux isolés, en grains cristallins, en mouches, en veinules séparées ou réunies de manière à constituer soit des poches, soit des amas. Les filons massifs, ou d'éruption, ne sont autre chose que des fentes qui se sont trouvées remplies, par injection directe, d'une matière fondue venant des profondeurs du sol.

Distribution du remplissage à l'intérieur des filons. — Les filons sont souvent métallifères dans certaines roches et stériles dans d'autres ; ce phénomène, que l'on désigne ordinairement par l'expression d'*influence de la roche encaissante*, est dû à des réactions chimiques qui ont lieu entre les éléments de cette roche et les liquides qui circulent dans ses fentes, fissures et pores. Cette influence de la roche encaissante se constate :

1° Quand on voit un filon devenir stérile en passant d'une roche altérée et décomposée à une roche inaltérée ; on conçoit facilement que le lessivage de la roche ayant eu lieu, par exemple sous l'influence des agents atmosphériques, les masses décomposées voisines de la surface, puissent renfermer des veines ou des filons métallifères qui deviendront stériles en pénétrant dans la roche inaltérée située plus loin de la surface.

2° Quand on voit, comme cela a lieu ordinairement, les filons devenir stériles en passant des roches éruptives dans les terrains sédimentaires limitrophes, le fait peut tenir à ce que le remplissage provient de la roche encaissante et qu'il s'est fixé au voisinage de son lieu d'origine sans être entraîné plus loin. Il peut être dû aussi à ce que la roche éruptive seule contenait les agents nécessaires à la précipitation d'une solution métallifère affluente.

Répartition des minéraux dans les filons. — L'expérience montre en outre que les minéraux ne sont que très rarement répartis d'une manière uniforme et continue dans le

remplissage ; le cas ordinaire est celui d'une succession alternative de parties riches, de parties pauvres, et de stériles et les portions riches se rencontrent sous trois aspects principaux : en parties irrégulièrement disséminées, en colonnes inclinées, en colonnes droites.

Les *parties irrégulièrement disséminées* constituent, dans le gîte, des amas ou des sortes de nids. Les *colonnes inclinées* sont des parties riches de faible largeur, allongées dans le plan du gîte suivant une direction diagonale, c'est-à-dire intermédiaire entre la direction et l'inclinaison du filon ; quand des filons sont placés parallèlement les uns derrière les autres, leurs colonnes inclinées sont elles-mêmes alignées dans une direction générale. Les *colonnes droites* sont allongées suivant la ligne de pente des gîtes voisins de la verticale, elles sont plus fréquentes, chez les filons, que les colonnes inclinées.

L'influence de la roche encaissante peut conduire à rendre compte de la répartition des parties riches en colonnes droites ou inclinées quand les axes de ces colonnes coïncident avec l'intersection des strates favorables par le plan du filon. On entend par *strates favorables* certaines couches isolées dont l'influence sur la minéralisation des filons qui traversent des roches stratifiées est particulièrement favorables : c'est ainsi que le gneiss gris de l'Erzegebirge saxon est favorable à la minéralisation, tandis que le gneiss rouge lui est au contraire défavorable, et la cause de cette différence réside vraisemblablement dans le mica très ferrugineux du gneiss gris, qui a pu produire la précipitation des solutions métallifères.

Grottes. — Quand les eaux circulent dans les fentes et dans les fissures du sol, elles les suivent d'abord en les élargissant plus ou moins, mais aux points de croisement de ces fentes avec les joints de stratification, il se forme des cavités plus ou moins considérables, et c'est ainsi que la plupart des grottes ont été creusées ; le gypse, le calcaire, la dolomie sont également favorables à leur formation, mais seules les grottes pratiquées dans les deux dernières roches

peuvent être remplies de minerais et transformées en gîtes métallifères, jamais celles du gypse ne contiennent de dépôts de ce genre.

Il peut aussi se former des grottes dans des roches éruptives, par suite d'un dégagement gazeux au sein de la masse encore fluide ; elles sont de faibles dimensions, et ne se remplissent que rarement de minerais métalliques.

Le remplissage des grottes se fait comme celui des fentes ; souvent ces cavités sont comblées, d'une façon plus ou moins complète, par des argiles qui empâtent des fragments arrondis, des nodules, des rognons de minerais, et qui ne sont elles-mêmes que les résidus argileux de la dissolution des calcaires et des dolomies ; d'autres fois elles contiennent des produits d'alluvions de toute sorte : c'est ainsi que les grottes remplies de minerai de fer en grains sont les points de réunion de débris de toute nature et de fossiles des formations les plus diverses. Toutes ces masses correspondent aux gangues des filons, avec le fait caractéristique de l'absence complète de produits de frictions, formés dans les cavités mêmes ; on n'y trouve jamais que des résidus de dissolution et des dépôts d'alluvionnement.

DEUXIÈME SECTION — ORIGINE DES MINERAIS
REPRODUCTION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX MÉTALLIFÈRES

Après avoir examiné comment les minerais et les minéraux sont disposés à l'intérieur des gîtes métallifères, et comment le remplissage de ces gîtes a pu s'effectuer, il convient de rechercher de quelle façon les minéraux eux-mêmes ont pu se produire. Leurs éléments devaient être mobiles, c'est-à-dire gazeux ou liquides, de manière à pouvoir être transportés ; la formation des minéraux a donc pu avoir lieu ou par voie sèche ou par voie humide.

D'autre part, l'expérience a montré qu'il est possible de préparer par des opérations de laboratoire des substances identiques aux espèces minérales naturelles ; l'examen des principales méthodes employées dans ce but et des résultats auxquels elles ont conduit nous fournira des indications très nettes sur la manière dont les minéraux ont pu prendre naissance dans les gîtes métallifères.

I. Fusion. — La simple application de la chaleur à un corps peut conduire à le faire cristalliser par voie de fusion suivie d'un refroidissement plus ou moins rapide : tel est le cas du bismuth : le métal, porté jusqu'à son point de liquéfaction, puis lentement refroidi, cristallise ; il suffit, comme on le sait, de percer la croûte qui se forme à la surface du liquide et de décanter celui-ci, pour obtenir une géode de ces beaux cristaux en trémies irisées dérivant d'un rhomboèdre de 87° 40′, qui forment les échantillons de métal destinés aux collections. De même, en fondant du sulfure de cuivre amorphe, Mitscherlich a préparé en 1831 une variété octaédrique de ce sulfure ; l'alumine, que Gaudin a fondue en 1869 à l'aide du chalumeau oxhydrique, s'est solidifiée en globules couverts de facettes cristallines présentant la composition et la dureté du corindon ; enfin, par l'emploi du four électrique, M. Moissan a préparé en quelques minutes des cristaux d'alumine, de magnésie, etc., semblables à ceux que l'on rencontre dans la nature.

II. Volatilisation. — Quand la température est suffisamment élevée pour volatiliser le corps que l'on considère, la condensation des vapeurs donne souvent lieu à la formation de cristaux plus ou moins nets. Au dessous du rouge, le sulfure mercurique amorphe se sublime en rhomboèdres de *cinabre* ; à température plus forte et dans un gaz inerte qui les préserve de l'oxydation, les sulfures de zinc et d'antimoine reproduisent de même la *wurtzite* et la *stibine*. Quand on calcine au fond d'un creuset du sulfure de zinc amorphe et couvert d'alumine en poudre légère, il se vaporise et va au milieu de la couche alumineuse non cohérente se déposer en cristaux prismatiques de *wurtzite* portant une pyramide à

l'une de leurs extrémités, une base à l'autre ; M. Hautefeuille, à qui l'on doit ce résultat, a obtenu de la même manière, avec le sulfure de cadmium amorphe, des prismes de *greenockite* identiques aux cristaux naturels.

La température à laquelle les vapeurs se condensent peut exercer une notable influence sur la forme des cristaux ainsi préparés : c'est ainsi que l'oxyde d'antimoine, qui se volatilise aisément, peut, entre des limites peu écartées de température, se déposer sous les deux formes très différentes de prismes orthorhombiques de *valentinite*, ou de *sénarmontite* en octaèdres réguliers. Lorsqu'on chauffe de l'antimoine dans un courant d'air lent, la sénarmontite se dépose dans les régions les plus froides du tube à l'intérieur duquel se fait l'expérience. C'est bien vraisemblablement dans des circonstances analogues de refroidisssement que s'est produit l'acide antimonieux de la province de Constantine, où on le rencontre sous les deux formes, nettement séparées l'une de l'autre, dans des veines distantes de 6 kilomètres environ.

III. Dissolution. — *Par voie sèche.* — Peu de minéraux se sont formés dans ces conditions extrêmement simples de fusion ou de volatilisation ; un plus grand nombre de substances peuvent se dissoudre dans diverses matières en fusion et y cristalliser par un refroidissement progressif.

L'emploi de chlorures en fusion par exemple, permet de faire cristalliser de nombreuses substances ; j'ai obtenu de fines aiguilles de *cassitérite* en chauffant au rouge blanc du bioxyde d'étain amorphe dans du chlorure de calcium bien exempt de chaux. En projetant dans un mélange de chlorures alcalins fondus au rouge sombre des carbonates amorphes, M. Bourgeois les a vus se dissoudre sans se décomposer, si la température ne dépasse pas une certaine limite, et cristalliser en quelques instants par refroidissement, avant la solidification du bain ; le carbonate de chaux a donné des rhomboèdres basés, groupés en arborescences rappelant par leur aspect les cristaux de la neige ; celui de strontiane se change en prismes allongés ; le carbonate de baryte amorphe donne des tables hexagonales avec nombreuses lamelles

hémitropes analogues aux cristaux de *withérite* qui souvent font partie des gangues habituelles des filons.

Ebelmen a fait usage de substances peu volatiles telles que l'acide borique, le borax, les phosphates alcalins, etc. ; il dissout les substances qu'il veut faire cristalliser dans ces matières fondues, puis il évapore très lentement ces dernières à la haute température d'un four à porcelaine. Bientôt le bain se trouve saturé, et, l'évaporation continuant à se faire, la substance dissoute se dépose peu à peu en cristaux. En dissolvant dans de l'acide borique les éléments de l'*émeraude*, il a obtenu des petits prismes hexagonaux de ce minéral ; dans le borax, l'alumine s'est déposée en rhomboèdres basés de *corindon* ; en remplaçant le borax par du carbonate de soude, l'alumine y a cristallisé en lames hexagonales ; dans l'acide borique, l'acide titanique amorphe s'est changé en fines aiguilles, tandis que dans le sel de phosphore il s'est déposé en beaux prismes de *rutile*, transparents, jaune d'or, pouvant atteindre un centimètre de longueur.

Par voie humide. — La dissolution des subtances amorphes peut aussi être faite, non plus dans une matière en fusion, mais dans des solutions aqueuses faiblement acides que l'on chauffe en tubes scellés de manière à opérer sous pression. De Sénarmont a transformé le sulfure de plomb amorphe en cubes de *galène*, le sulfure de fer en *pyrite* nettement cristallisée en les chauffant pendant quelque temps à 150 degrés dans de l'eau très chargée d'acide sulfhydrique; vers 240 degrés, avec une solution saturée d'acide carbonique et de l'acide titanique amorphe, il a obtenu des cristaux de *rutile*, après avoir, par le même procédé, changé la silice gélatineuse en *quartz*. Dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, chauffée à 100 degrés en vase clos, H. Sainte-Claire-Deville et Debray ont trouvé des rhomboèdres de *cinabre* en place du sulfure de mercure amorphe qu'ils y avaient introduit ; dans la même liqueur acide, mais à 180°, de Sénarmont a transformé le fluorure de calcium précipité en cubo-octaèdres de *fluorine*.

IV. Formation de cristaux a la suite de réactions entre des gaz ou des vapeurs. — Dans les procédés très simples

que nous venons de décrire, on se borne, nous le voyons, à faire cristalliser un composé déjà préparé. On arrive à des résultats très importants à l'aide de méthodes fondées sur la production de réactions chimiques, opérées entre diverses substances mises en présence dans des conditions particulières.

Action d'un gaz ou d'une vapeur sur un métal. — En faisant agir directement de l'oxygène ou du soufre sur un métal, on peut reproduire certains oxydes ou sulfures naturels ; ainsi, quand on dirige un courant d'oxygène sur du zinc chauffé, on le change en oxyde qui, calciné pendant longtemps dans le courant de gaz, y prend la forme cristalline (Sidot) ; on peut admettre ici que l'oxyde s'est formé tout d'abord, et que c'est l'influence d'une température élevée, longtemps maintenue, qui a déterminé sa cristallisation ; celle-ci se produit en effet en quelques instants à la température du four électrique.

Il n'en est pas de même pour les sulfures, séléniures, tellurures métalliques que M. Margottet prépare en faisant passer sur le métal chauffé au-dessous du rouge, un courant d'azote entraînant avec lui des petites quantités de soufre, de sélénium ou de tellure ; avec l'argent par exemple et la vapeur de soufre, il a vu se former à la surface du métal, d'abord de fines dendrites, qui bientôt disparaissent en donnant des dodécaèdres rhomboïdaux de sulfure d'argent ; le sélénium lui a fourni la *naumannite* ; le cuivre a donné des octaèdres réguliers de sulfure, séléniure et tellurure cuivreux.

Le même procédé appliqué à des alliages de cuivre et d'argent lui a permis d'obtenir des mélanges isomorphes et faits en toutes proportions des composés de ces deux métaux, en particulier des octaèdres réguliers de *jalpaïte* $(Cu, Ag)^2 S$ ou d'*eucaïrite* $(Cu, Ag)^2 Se$; avec des alliages d'argent et d'or, il a pu reproduire des dodécaèdres rhomboïdaux analogues aux cristaux de *petzites* $(Ag, Au)^2 Te$, de l'Oural.

La décomposition de ces sulfures, séléniures et tellurures par l'hydrogène à une température inférieure à leur point de fusion a conduit M. Margottet à reproduire l'or, l'argent, le cuivre et les alliages de ces métaux sous un des plus

curieux aspects qu'ils revêtent dans la nature, l'*aspect filiforme.* A mesure que la réduction par l'hydrogène s'effectue dans ces conditions de température, le métal se sépare sous la forme de fils fins, plus ou moins enchevêtrés, ou de rubans en spirales tels qu'on en trouve sur certains échantillons naturels.

Action de l'hydrogène sur les oxydes ou les sulfures. — L'action réductrice de l'hydrogène sur un oxyde ou sur un sulfure ne donne pas toujours un métal ; la formation de celui-ci est corrélative de celle d'une certaine quantité de vapeur d'eau ou d'hydrogène sulfuré, et il peut arriver que, dans des conditions de température très voisines de celles de sa séparation, le métal réagisse sur ces vapeurs en régénérant l'oxyde ou le sulfure primitifs. Dans ces circonstances, ceux-ci cristallisent fréquemment, et H. Sainte-Claire Deville a montré que ces deux réactions inverses permettent de préparer un grand nombre d'oxydes, de sulfures, de séléniures à l'état de cristaux.

Si, par exemple, on place de l'oxyde de zinc amorphe dans une nacelle, au milieu d'un tube de porcelaine violemment chauffé et traversé par un courant lent d'hydrogène pur et sec, on constate que l'oxyde se volatilise entièrement et qu'il va se déposer en cristaux dans une région du tube plus froide que celle qu'il occupait tout d'abord. Il n'est cependant pas volatil dans ces circonstances, car il reste inaltéré dans la nacelle quand on remplace l'hydrogène par un courant d'azote. Il a subi, dans le tube, ce que H. Deville appelle un phénomène de *volatilisation apparente* : l'oxyde a été réduit et la vapeur de zinc transportée, avec la vapeur d'eau et l'excès d'hydrogène, dans les parties plus froides de l'appareil ; en ces points, la réaction inverse s'effectue d'une manière complète et, si le courant gazeux est assez lent pour ne pas troubler ce phénomène inverse, la vapeur de zinc décompose la vapeur d'eau en donnant de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc qui se dépose en cristaux là où il s'est formé ; il semble s'être déplacé à la suite d'une volatilisation, on voit qu'il s'est passé tout autre chose.

Le sulfure de zinc amorphe traité de la même façon se

conduit absolument comme l'oxyde ; lui aussi paraît être volatilisé et se trouve transporté dans les régions moins chaudes que la partie moyenne du tube, soit en prismes hexagonaux réguliers, soit en tables hexagonales de *wurtzite* ; le sulfure amorphe réduit par l'hydrogène au rouge a donné un mélange de vapeurs de zinc, d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène en excès, et quand celui-ci arrive lentement dans des régions plus froides, une réaction inverse et totale a lieu en régénérant de l'hydrogène et du sulfure de zinc. On comprend que cette double réaction puisse se renouveler dans le tube, grâce à la circulation des substances gazeuses, et qu'une quantité très limitée d'hydrogène se mouvant dans un tube fermé soit capable, en passant sur de l'oxyde ou sur du sulfure de zinc amorphes, d'en transformer une masse illimitée en cristaux.

Le sulfure de cadmium amorphe se comporte tout à fait de même, et dans un courant d'hydrogène il paraît se volatiliser en donnant des prismes hexagonaux réguliers de *greenockite* ; le séléniure de plomb forme de la même façon des cubes de *clausthallite* semblables à ceux qui proviennent du Hartz (Margottet).

Si l'on ne considère que l'ensemble du phénomène, il semble que l'hydrogène n'ait joué aucun rôle, puisque après l'expérience on retrouve la quantité de ce gaz, qu'on avait introduite avant. Nous venons de voir qu'il est cependant loin d'être inactif et que, pour se rendre compte de ce qui se passe, il importe d'examiner non seulement le commencement et la fin de l'expérience, mais aussi les phases intermédiaires de la réaction. Or, parmi les substances gazeuses qu'on rencontre dans le voisinage des gîtes métallifères, il en est d'autres qui agissent comme l'hydrogène le fait ici : sans se fixer sur aucune des substances qu'elles touchent, elles les transforment simplement, ou bien elles les transforment, en les transportant, en matières minérales absolument semblables à celles des filons. Tels sont l'acide chlorhydrique, le fluorure de silicium, l'acide fluorhydrique, etc. ; ce sont ces substances que H. Sainte-Claire-Deville a appelées *agents minéralisateurs*, elles donnent toujours lieu à

la formation de réactions inverses, et plusieurs méthodes générales de reproduction des minéraux métallifères sont fondées sur leur emploi.

Action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes. — Le gaz acide chlorhydrique a servi à H. Sainte-Claire-Deville pour préparer artificiellement un certain nombre d'espèces minérales.

Lorsqu'on fait passer un courant très rapide de cet acide sur du sesquioxyde de fer amorphe porté au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se forme du perchlorure de fer et de l'eau ; mais si le courant gazeux est lent, on ne recueille pas la moindre trace de chlorure, et l'oxyde amorphe est transformé tout entier en *fer oligiste* de la plus grande beauté. Ici encore, la température du tube exerce sur les résultats une influence considérable : vers le point de fusion de l'argent, on obtient, sans transport sensible de l'oxyde, des rhomboèdres de 86 degrés tout à fait semblables à ceux de l'île d'Elbe et irisés comme eux ; au rouge sombre, on a des lames rhomboïdales aplaties comme le *fer spéculaire* des volcans. Ainsi l'acide chlorhydrique réagit à haute température sur le peroxyde de fer en donnant du sesquichlorure et de la vapeur d'eau et, dans les régions moins chaudes du tube, la réaction inverse s'accomplit avec régénération de sesquioxyde qui cristallise dans une atmosphère chargée de gaz chlorhydrique jouant le rôle de minéralisateur ; l'oxyde de fer, fixe à la température de l'expérience, se transporte dans l'acide chlorhydrique, subit la volatilisation apparente, et son déplacement est facile à comprendre dès qu'on connaît les réactions inverses qui se produisent à l'intérieur de l'appareil. Quant au fait même de la cristallisation par l'action des agents minéralisateurs, la cause nous en échappe encore entièrement.

L'acide chlorhydrique agissant au rouge vif sur de la magnésie calcinée a donné à H. Deville des octaèdres réguliers de *périclase* incolores ou teintés de vert ; un courant lent du même gaz, passant au rouge vif sur du bioxyde d'étain amorphe, produit des petits octaèdres quadratiques qui tapissent la nacelle ; si le courant gazeux est plus rapide, on observe

la sublimation apparente de l'oxyde d'étain et les cristaux qui se produisent sont de magnifiques prismes quadratiques, terminés par le pointement octaédrique habituel de la *cassitérite*.

Par l'action d'un courant d'acide chlorhydrique au rouge sur un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de fer, H. Debray a préparé des cristaux de tungstate de fer, isomorphes avec ceux de *wolfram* des filons stannifères, en même temps que de la *magnétite* et de l'acide tungstique cristallisé.

Dans toutes ces opérations, nous voyons que des réactions inverses ont lieu d'abord entre l'acide chlorhydrique et les oxydes pour donner de l'eau et des chlorures, ensuite entre la vapeur d'eau et les chlorures formés pour régénérer l'acide chlorhydrique et l'oxyde primitifs ; mais si la condition des deux réactions inverses n'est pas réalisable, il arrive en général qu'on n'obtient qu'une substance amorphe. C'est ce qui a lieu avec la silice qui provient de la décomposition du chlorure de silicium par la vapeur d'eau, car ici la réaction inverse ne saurait se produire, le gaz chlorhydrique n'agissant sur la silice à aucune température.

Action réciproque des vapeurs d'eau et de chlorures métalliques. — On se trouvera, on le comprend, dans des conditions tout à fait comparables aux précédentes si l'on met en présence, à température élevée, non plus l'acide chlorhydrique et un oxyde, mais bien un chlorure volatilisé et de la vapeur d'eau ; nous trouverons dans cette réaction un nouveau procédé général de reproduction des oxydes cristallisés naturels.

Gay-Lussac le premier, dès 1823, a préparé artificiellement le *fer oligiste* et rendu compte de sa formation dans les volcans ; il lui a suffi de faire passer simultanément dans un tube porté au rouge sombre des vapeurs d'eau et de perchlorure de fer, pour obtenir de l'oxyde de fer et du gaz chlorhydrique qui s'est comporté comme minéralisateur. C'est à ce savant que revient le mérite d'avoir signalé un procédé de cristallisation qui, depuis lui, a permis de reproduire un grand nombre de minéraux ; il n'a cependant acquis toute son importance qu'en 1861, le jour où H. Deville a transformé le sesquioxyde de fer amorphe en oxyde cristallisé sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique, comme on l'a précédemment expliqué.

En faisant réagir au rouge des vapeurs d'eau et de tétrachlorure d'étain, Daubrée a reproduit pour la première fois les cristaux de *cassitérite* en prismes quadratiques, qui sont plus beaux si l'on prend soin de diluer dans de l'acide carbonique la vapeur de chlorure d'étain ; en répétant l'expérience de Daubrée, H. Deville a obtenu fréquemment la macle caractéristique, dite *bec d'étain*. Il a préparé aussi des cristaux de *périclase* par l'action de la vapeur d'eau sur celle de chlorure de magnésium.

Minéralisation sous l'influence de vapeurs fluorées. — L'acide fluorhydrique et les vapeurs de fluorures possèdent des propriétés minéralisatrices bien supérieures à celles de l'acide chlorhydrique, et leur emploi a conduit à de très intéressants résultats; l'acide fluorhydrique, en particulier, fonctionne comme agent minéralisateur à des températures, relativement peu élevées, auxquelles le gaz chlorhydrique ne fait cristalliser encore aucun oxyde.

Si l'on soumet de l'alumine amorphe, portée au rouge vif dans un tube de platine, à l'action d'un courant lent de vapeur d'eau mélangée à de l'acide fluorhydrique dilué par de l'azote, on retrouve dans la partie la plus chaude du tube des lamelles hexagonales de *corindon*, tout à fait comparables aux lamelles de *fer spéculaire*, et d'autant plus belles que l'opération a été plus prolongée, les petits cristaux se détruisant alors au profit des plus gros.

M. Hautefeuille, à qui cette expérience est due, est parvenu à reproduire toutes les variétés connues de l'acide titanique, en faisant varier les conditions des réactions, ainsi que la nature des composés fluorés employés. La décomposition de vapeurs de chlorure de titane par de l'air saturé de vapeur d'eau lui a donné le *rutile aciculaire* ; l'addition d'un peu d'acide fluorhydrique fournit des cristaux de *brookite*; le *rutile tabulaire* se produit quand on dirige un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide titanique et de fluosilicate de potasse porté au rouge ; les vapeurs d'eau et de fluorure de titane réagissant à une température inférieure au point d'ébullition du cadmium produisent de l'*anatase*, et si la vapeur d'eau est diluée dans un courant d'air, les cristaux

incolores qui prennent naissance sont tout à fait semblables aux échantillons d'anatase du Brésil ; enfin l'action d'un mélange de vapeurs d'eau et d'acide fluorhydrique sur du chlorure de titane donne des cristaux de *brookite* identiques à ceux de l'Oural. En somme, dans cet important travail, M. Hautefeuille a montré que l'acide fluorhydrique, capable de minéraliser l'acide titanique, le transforme à très haute température en prismes quadratiques de *rutile* ; à température plus basse, en prismes orthorhombiques de *brookite*, et en octaèdres à base carrée d'*anatase* lorsqu'on ne dépasse pas le rouge sombre.

Le fluorure de silicium agissant au rouge blanc sur un oxyde donne lieu à la production d'un fluorure, et fréquemment à celle d'un silicate cristallisé ; H. Sainte-Claire-Deville et Caron ont obtenu ainsi avec la zircone, le *zircon* qu'ils avaient préparé déjà par l'action de la silice sur le fluorure de zirconium. Quand on dirige un courant de fluorure de silicium à l'intérieur d'un tube porté au rouge vif et contenant des couches alternatives de silice et de zircone, celle-ci se transforme en silicate en même temps qu'il se produit du fluorure de zirconium ; ce fluorure rencontrant une couche de silice est entièrement absorbé avec formation de silicate de zircone (zircon), tandis que le fluorure de silicium est régénéré, attaque la zircone qu'il rencontre et ainsi de suite. On voit qu'après toutes ces transformations successives, il sort du tube autant de fluorure de silicium qu'il en est entré ; le fluor ne se fixant nulle part a servi à transporter l'une sur l'autre les deux substances fixes, silice et zircone, et l'on comprend qu'une minime quantité de fluorure de silicium suffise pour minéraliser une grande masse de silice et de zircone amorphes qui se transforment en beaux octaèdres quadratiques, incolores et transparents, présentant avec les zircons de la Somma la plus complète analogie.

Ce n'est plus le fluorure de silicium, mais celui de bore, qui joue le rôle de minéralisateur quand on décompose le fluorure d'aluminium par l'acide borique volatilisé. H. Sainte-Claire-Deville et Caron ont fait cristalliser l'alumine de cette manière ; ils plaçaient du fluorure d'aluminium au fond d'un creuset de charbon au milieu duquel était suspendue une

coupelle de platine remplie d'acide borique et portaient le tout pendant une heure au rouge blanc ; l'appareil une fois refroidi, est tapissé intérieurement par de grandes et minces lamelles hexagonales de *corindon* : un peu de fluorure de chrome ajouté à celui d'aluminium donne des cristaux rouges de *rubis* ; ce sont des lamelles bleues de *saphir* qui se produisent avec moins de sel de chrome, et des cristaux verts d'*émeraude orientale* quand le fluorure chrômique est en proportion un peu notable.

Le même procédé appliqué au fluorure de fer permet de reproduire le *fer oxydulé* en cristaux souvent réunis en chapelets ; celui de zirconium produit des petits cristaux de *zircone* ; un mélange de fluorures de zinc et d'aluminium donne naissance à des octaèdres réguliers de *gahnite* ; avec les fluorures d'aluminium et de glucinium, Deville et Caron ont obtenu le *cymophane*, tantôt en prismes hexagonaux, tantôt en prismes rhomboïdaux droits hémitropes offrant la forme en cœur que présentent les cristaux naturels.

C'est toujours l'emploi des vapeurs fluorées qui a conduit MM. Fremy et Verneuil à la reproduction du rubis. Pour l'obtenir, ces savants mettent un peu de fluorure de calcium ou de baryum dans un petit creuset de platine exactement recouvert d'une lame de même métal percée de trous imperceptibles, et placé lui-même au fond d'un grand creuset de terre ; au-dessus du creuset de platine, on dispose une couche épaisse d'alumine amorphe mêlée avec des traces d'acide chromique ou de bichromate de potasse, et le creuset, bien luté, est chauffé au rouge blanc. Ces fluorures donnent lieu à la production de vapeurs fluorées grâce auxquelles une partie de l'alumine cristallise, et les cristaux se forment au milieu d'une gangue blanche et poreuse dont il est facile de les séparer ; il suffit pour cela de jeter le produit dans un vase plein d'eau et d'agiter vivement, la gangue légère reste en suspension, les rubis plus lourds tombent au fond du vase.

La température et la durée de la calcination exercent d'ailleurs une grande influence sur la quantité et sur la grosseur des cristaux. En chauffant des creusets de plusieurs litres dans un four à gaz, en les maintenant pendant une

semaine environ à la température de 1300 degrés, MM. Fremy et Verneuil ont obtenu, à chaque opération, plus de 3 kilogrammes de rubis.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les chlorures en vapeurs. — Nous avons vu que les vapeurs d'eau et de chlorures donnent par leurs réactions réciproques des oxydes qui cristallisent sous l'action de l'acide chlorhydrique comme minéralisateur ; la substitution de l'hydrogène sulfuré à la vapeur d'eau conduit à la reproduction de sulfures naturels, et les expériences dans lesquelles Durocher, en 1851, réalisa ces conditions ont fait époque en minéralogie synthétique. Sa méthode, qui consiste à faire réagir, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, de l'hydrogène sulfuré sur des chlorures en vapeurs, lui a donné un grand nombre de minéraux sulfurés des filons ; avec le chlorure de zinc, il a eu des cristaux de *blende* offrant le tétraèdre comme forme dominante ; la *bismuthine*, la *stibine*, la *chalcosine*, le *cinabre*, la *galène*, la *greenockite*, la *pyrite* lui ont été fournis par les chlorures de bismuth, d'antimoine, de cuivre, de mercure, de plomb, de cadmium, de fer. Il a même pu préparer des sulfures complexes comme l'*argyrythrose* en faisant agir au rouge de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de chlorures d'antimoine et d'argent.

V. Formation de cristaux a la suite de réactions accomplies au sein d'un liquide. — *Le liquide est une solution aqueuse.* — Les doubles précipitations qui donnent lieu au sein de l'eau à des précipités insolubles, ou peu solubles, les déposent le plus souvent amorphes ; la cristallisation de ces substances peut être obtenue soit à l'aide d'une élévation de température, soit au moyen d'une augmentation de pression, soit sous l'action de différentes substances salines qui jouent le double rôle de dissolvant et de minéralisateur ; les principaux minéraux des filons concrétionnés ont pu être obtenus à l'aide de ces procédés.

De Sénarmont a obtenu en 1850 les premiers résultats bien nets. Il opérait dans des tubes de verre scellés qu'il portait à des températures comprises entre 120° et 300° environ.

En faisant agir en tubes scellés deux solutions, l'une de carbonate de soude, l'autre d'un sulfate ou d'un chlorure métallique, il a reproduit les carbonates, *giobertite, smithsonite, diallogite, sidérose, sphéro-cobaltite* que l'on trouve dans les filons ou dans les amas concrétionnés.

Le fluorure de calcium gélatineux, chauffé à 180° avec une solution de bicarbonate de soude, s'est transformé en cubo-octaèdres de *fluorine* ; par double décomposition entre un sel métallique et un sulfure alcalin, au sein d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré, on a des sulfures amorphes qui cristallisent dans le liquide maintenu quelque temps à 150 degrés, on obtient par exemple ainsi des cristaux de *blende* et de *galène* ; les sulfures amorphes d'antimoine et d'arsenic chauffés avec une solution de bicarbonate de soude reproduisent la *stibine* et l'*orpiment*.

Un sel d'argent, chauffé à 300 degrés avec du sulfo-arsénite de soude et un excès de bicarbonate de soude, a produit de beaux scalénoèdres de *proustite*, ou argent rouge, $3Ag^2S, As^2S^3$, avec stries parallèles aux arêtes latérales en zigzag. La substitution du sulfo-antimonite de soude au sulfo-arsénite a donné lieu à la formation de cristaux d'*argyrythrose* $3Ag^2S, Sb^2S^3$.

Pour préparer ces sulfures, de Sénarmont avait été conduit à se servir de solutions d'hydrogène sulfuré, plus chargées de ce gaz que ne peuvent l'être les eaux naturelles, et à opérer à des températures que possèdent bien rarement les eaux thermales. M. Baubigny, mettant à profit les observations de M. Berthelot sur l'influence de la dilution dans le renversement du signe thermique des réactions qui se passent entre l'hydrogène sulfuré et les sels métalliques, a réalisé un progrès considérable sur les expériences de de Sénarmont, et a fixé les conditions dans lesquelles plusieurs sulfures amorphes, que l'on n'avait pu minéraliser que vers 150 degrés en tubes scellés, se transforment en cristaux au dessous de 100 degrés. Je suis arrivé à un résultat analogue en décomposant par l'eau, au dessous de 100 degrés et à la pression atmosphérique, les sels doubles que certains sulfures métalliques, tels que ceux de mercure, d'argent,

d'antimoine, de bismuth, de cuivre, forment avec les sulfures alcalins.

En opérant, au contraire, à plus haute température que ne l'avait fait de Sénarmont, Daubrée a observé que les tubes de verre, blanc ou vert, sont corrodés par l'eau pure, et que, dans ces conditions, il se forme des minéraux silicatés tels que le *quartz* qui se trouve dans beaucoup de filons, et le *pyroxène diopside* qui appartient surtout aux formations métamorphiques. En se servant de tubes de platine, MM. Friedel et Sarrazin ont pu élever davantage encore la température et faire usage de solutions alcalines qui, au contact de silice, ont donné de la *tridymite* ; en agissant sur un mélange de silicates de potasse et d'alumine, elles ont produit du *feldspath orthose* ; ces deux minéraux n'avaient pas été reproduits auparavant par voie humide.

Le liquide est une matière en fusion: — Les cristallisations qui s'effectuent dans les tubes scellés de de Sénarmont, peuvent également se produire quand les réactions ont lieu au milieu d'une substance en fusion qui se comporte comme un minéralisateur.

Dès 1849, Manross reproduisait la *schéelite,* minerai des filons d'étain, en chauffant du tungstate de soude avec un excès de chlorure de calcium ; c'est, au fond, le même procédé que Debray employait quand il faisait passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de tungstate de chaux amorphe et de chaux porté au rouge: le chlorure de calcium qui se forme sert de fondant, et l'on recueille des octaèdres quadratiques de *schéelite*. Il a fait cristalliser l'alumine de la même façon, en dirigeant de l'acide chlorhydrique sur de l'aluminate de soude fortement chauffé : ici c'est le chlorure de sodium qui constitue le bain en fusion, et l'on obtient des cristaux de *corindon*. Le *wolframm* qui, lui aussi, est un produit des filons stannifères, a été reproduit en fondant dans du sel marin un mélange de tungstate de soude et de chlorures de fer et de manganèse: on recueille des cristaux identiques avec les divers échantillons naturels de *wolframm*.

Avec un mélange de soufre, de sulfure de fer et de sulfure de potassium, H. Deville a préparé de beaux cristaux cubiques

de *pyrite ;* la *greenockite* a été reproduite d'une manière analogue par MM. H. Deville et Troost avec un mélange d'oxyde de cadmium, de sulfure de baryum, et de spath fluor.

Debray a également utilisé le sulfate de potasse comme substance minéralisatrice : si en effet l'on fond à très haute température du phosphate d'alumine, par exemple, avec un excès de ce sulfate, il y a double décomposition, formation de phosphate alcalin qui se volatilise en partie, et de sulfate d'alumine qui se détruit entièrement ; l'alumine qui reste cristallise et se change en *corindon ;* le phosphate d'urane se comporte de la même manière et laisse des cristaux d'*oxyde salin* ; le phosphate de fer donne de l'*oxyde magnétique.* M. L. Grandeau, en développant les expériences de M. Debray, a montré que le produit obtenu dépend de la nature du phosphate et de la température de l'expérience ; il est arrivé à préparer de beaux échantillons d'oxydes tels que la *zircone* et la *cassitérite*, ainsi que des phosphates, simples ou doubles, nettement cristallisés.

VI. Formation de cristaux a la suite de réactions accomplies a l'intérieur d'une masse vitreuse. — On peut par voie de fusion ignée, sans fondant d'aucune nature, reproduire les minéraux cristallisés des roches éruptives. Dès 1866, Daubrée a reconnu que si, après avoir fondu des roches naturelles, on les soumet à un recuit convenable, la roche se régénère et donne un produit ne présentant, avec la matière de laquelle on est parti, que des différences de détails peu importantes et provenant, sans nul doute, de ce que la formation de la roche s'est effectuée dans des conditions thermiques toutes différentes ; il obtint par exemple, dans ses expériences, des échantillons visibles à l'œil nu de *péridot,* de *pyroxène,* d'*enstatite.*

MM. Fouqué et Michel Lévy, dans une longue et importante série de recherches commencées en 1878, ont démontré qu'un magma vitreux qui passe lentement par des températures graduellement décroissantes peut fournir plusieurs espèces. Les silicates cristallisés sont toujours un peu moins fusibles que les verres qui proviennent de leur fusion, de sorte qu'il suffit de maintenir pendant quelque temps une

masse vitreuse à une température légèrement supérieure à celle de sa fusion pour voir qu'elle se dévitrifie, c'est-à-dire qu'il s'y développe des éléments cristallins. En outre, comme les diverses substances qui peuvent se produire aux dépens d'un même magma vitreux ne possèdent pas toutes la même fusibilité, il en résulte que si l'on soumet un verre à une série de températures décroissantes, tout en restant supérieures à celles de sa fusion, les divers minéraux capables de se former prendront naissance les uns après les autres, et les moins fusibles cristallisant aux températures les plus hautes, seront moulés, englobés par ceux qui se consolideront postérieurement.

Une masse de substance vitreuse, soumise à un recuit prolongé, perd par suite sa transparence ; le culot prend une cassure inégale, un aspect rugueux et parfois, dans les souf-flures, on observe des géodes formées de divers éléments cristallographiquement déterminables. Les substances ainsi produites peuvent être très simples ; c'est ainsi que MM. Fouqué et Michel Lévy ont constaté que, lorsqu'on soumet au recuit un verre très siliceux et chargé de fer, il donne naissance à la formation de lamelles hexagonales de *fer oligiste,* au milieu du magma ; avec une composition plus basique, on obtient surtout du fer *oxydulé.* Ces savants sont arrivés à reproduire, à l'aide de leur méthode, la plupart des minéraux des roches éruptives.

VII. Formation des minéraux métallifères naturels. — Tels sont les procédés principaux, qui, avec un degré plus ou moins étendu de généralité, permettent de reproduire artificiellement des cristaux identiques à ceux que nous offrent les gîtes métallifères ; dans un grand nombre de cas au moins, nous devons admettre que les produits naturels se sont formés dans des conditions analogues à celles que nous réalisons dans les laboratoires.

En effet, le remplissage des fentes ou des cavités du sol a eu lieu quelquefois par voie ignée, bien plus souvent par voie humide. Dans le premier cas, certains filons ont pu être remplis par des roches éruptives qui, venant des profondeurs du sol, sont montées dans les fentes ; le minerai s'est alors

séparé pendant le refroidissement, et on le trouve réparti d'une manière irrégulière en cristaux isolés, en grains cristallins, en mouches, en veinules et, quelquefois, dans des géodes tapissées de cristaux. On peut concevoir aussi qu'une éruption liquide, soumise à un refroidissement lent, donne lieu, comme dans les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy, à la formation de substances cristallisées ; d'ailleurs les minéraux des roches éruptives ne se sont pas formés tous pendant le refroidissement de la masse fondue, certains d'entre eux proviennent d'imprégnations de la roche, ou bien résultent d'actions métamorphiques ultérieures.

Le plus ordinairement, le remplissage des filons est une conséquence de la circulation, à l'intérieur des cavités, d'eaux minérales qui, venues chaudes des profondeurs du sol, contenaient de nombreuses substances dissoutes ; tantôt elles ont circulé lentement dans les fissures, en déposant peu à peu contre leurs parois les matières dont elles étaient chargées, jusqu'à ce qu'à la suite du dépôt de couches successives, la cavité se soit complètement remplie ; tantôt la cristallisation s'est effectuée dans des solutions concentrées, enfermées dans des cavités closes, et il en est résulté des géodes dont les parois sont tapissées de cristaux plus ou moins nets. Dans bien des cas, il y a eu réaction entre les éléments de la roche qui constitue les parois de la fente, et les liquides qui s'y mouvaient, ou bien encore entre des solutions de compositions différentes qui étaient venues s'y mélanger ; ces réactions ont donné lieu à la formation de produits insolubles, ou peu solubles, qui se sont déposés et qui, ultérieurement, ont pu cristalliser sous l'une ou l'autre des influences que nous avons signalées.

Des éléments minéralisateurs peuvent en effet se trouver en contact avec ces substances, et H. Sainte-Claire-Deville a fait remarquer que ces agents sont compatibles avec l'eau, même le fluorure de silicium ; la vapeur d'eau n'annule ni ne diminue jamais leur action spéciale, et cette circonstance permet de les faire entrer au nombre des causes auxquelles sont dus les phénomènes de la géologie. D'autre part, les chlorures sont très fréquemment au nombre des matières

dissoutes dans les eaux minérales, et dans ses *Réflexions sur les volcans,* publiées en 1823, Gay-Lussac observe que le sel marin, mis en présence de silicates, est décomposé par la vapeur d'eau, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Cette observation suffirait pour rendre compte de la présence de cet acide en bien des points de l'intérieur du sol, et ce gaz rencontrant de la fluorine, qui fait partie de toutes les gangues des filons, peut, à température plus ou moins élevée, donner lieu à des vapeurs contenant du fluor. On sait du reste que les substances volatiles que dégagent les roches éruptives renferment des vapeurs de chlorures métalliques, de l'hydrogène sulfuré, des acides chlorhydrique et carbonique, de la vapeur d'eau et des composés fluorés, en proportions qui varient avec leur température. Les phénomènes de cristallisation peuvent donc se produire, à l'intérieur des filons, avec le concours de pressions et de températures plus ou moins considérables, soit par voie de dissolution, soit par l'action des divers agents minéralisateurs.

Les eaux minérales imprégnées par les fumerolles volcaniques, qui, dans les couches profondes de la terre se sont échauffées et chargées de substances diverses, possèdent elles-mêmes une activité minéralisatrice qui se traduit de la façon la plus nette dans les dépôts actuels qu'elles produisent. Des sources ferrugineuses coulant sur des terrains chargés de matières organiques dont la décomposition dégage de l'hydrogène sulfuré peuvent engendrer de la pyrite, et quelquefois l'action des eaux a lieu en un temps relativement court qui permet de la prendre, pour ainsi dire, sur le fait ; c'est ce qui est arrivé à Plombières et à Bourbonne-les-Bains par exemple.

A Plombières, les sources, dont la température est de 73 degrés, jaillissent aux salbandes de filons de quartz et de fluorine contenant de la barytine, de la pyrite, de l'hématite rouge, etc., et traversent des granites ; les Romains avaient capté ces sources à l'aide de murs et d'une nappe de béton formé de fragments de brique et de grès bigarré avec ciment calcaire. En y pratiquant des fouilles, Daubrée a trouvé briques et mortier complètement transformés par les eaux qui, elles, contiennent des fluorures, du silicate de potasse, etc. ; par-

tout les cavités étaient recouvertes d'enduits mamelonnés, parfois cristallisés, dans lesquels il a reconnu beaucoup de *zéolites* ; sur un coq romain en bronze demeuré enfoui pendant plus de quinze siècles se trouvaient des petits cristaux de sulfure de cuivre rhomboïdal (*Chalcosine*).

A Bourbonne, c'est au fond d'un ancien puits romain, mis à sec pour l'exécution de sondages, que Daubrée a examiné une boue argileuse noire dans laquelle étaient enfouis divers objets de bronze, d'argent et d'or ; leur surface était couverte de minéraux bien cristallisés, *chalcosine*, *covelline*, *phillipsite*, *cuivre gris*, *galène*, *anglésite*, *chlorure de plomb*, etc., produits par les sources à une température de 60 degrés environ, et qui étaient accompagnés de toutes sortes de *zéolites* formées dans les cavités du mortier.

Ainsi, nous le voyons, à température peu élevée et à la pression ordinaire, les eaux minérales peuvent former des subtances métallifères cristallisées ; à l'intérieur du sol, où la température est plus élevée et la pression plus forte, les choses ont pu se passer comme dans les tubes de de Sénarmont ; soit en présence de l'eau, soit en son absence, les minéralisateurs ont accompli, dans les fentes ou dans les fissures du sol, leur œuvre de déplacement et de cristallisation de diverses substances ; enfin la voie sèche a pu, elle aussi, donner lieu à la formation de cristaux par l'un ou l'autre des mécanismes que nous avons indiqués.

Il résulte de ce qui précède que si jusqu'à ce jour l'expérimentation n'a fourni que peu de documents relatifs au mécanisme chimique du métamorphisme, elle a conduit cependant à reproduire les minéraux des gîtes filoniens et à jeter la lumière sur la façon dont les minerais naturels se sont formés, aux différentes époques géologiques, dans les profondeurs du sol.

CHAPITRE II. — EXTRACTION DES MÉTAUX DE LEURS MINERAIS

PREMIÈRE SECTION. — PRÉPARATION DES MINERAIS

Lorsqu'un gîte métallifère est suffisamment riche pour être avantageusement soumis à un traitement en vue de l'extraction du métal qu'il renferme, on en retire par des procédés divers d'exploitation, le minerai qui s'y trouve, et qu'il faut aller chercher à des profondeurs plus ou moins considérables. Il est à remarquer qu'à mesure que l'on s'enfonce dans les filons on y voit le minerai devenir plus simple, se réduire très fréquemment à des sulfures, exceptionnellement à des métaux natifs, parfois, comme pour le fer et le manganèse, à des carbonates. Un seul métal, l'étain, reste à l'état d'oxyde aux profondeurs les plus grandes auxquelles on le trouve, c'est-à-dire à 800 mètres environ ; ce fait tient probablement à l'excès d'oxygène qui caractérise les roches acides avec lesquelles l'étain est en relations. Dans tous les cas, il est très rare que, dans leurs gîtes, les minerais se présentent en masses assez compactes pour être immédiatement susceptibles de traitement métallurgique ; le plus ordinairement il faut faire subir à la matière extraite de la mine une préparation dont le but général est toujours le suivant : recueillir autant que possible, sous la forme de fragments plus ou moins gros, les différentes espèces minérales utiles, éliminer les parties stériles et soumettre les portions qui renferment à la fois du minerai et du stérile à un conditionnement poussé jusqu'aux limites

nécessaires pour permettre une séparation aussi avancée que possible des parties stériles et de celles qui devront être soumises à un traitement ultérieur.

Le plus ordinairement les matières extraites de la mine sont soumises à une première séparation ou préparation qui se fait à la main avec l'aide de quelques outils simples : on a recours ensuite à l'emploi des procédés mécaniques dans lesquels on utilise simultanément l'eau et des appareils convenables destinés à la division et à la séparation des parties utiles d'avec celles qui ne le sont pas. Le travail à la main n'est guère avantageux que lorsque les fragments de substance extraits de la mine sont d'un diamètre supérieur à 30 milimètres ; cependant pour les minerais précieux il convient de l'étendre à des fragments plus petits, tandis que s'il s'agit de minerais pauvres finement disséminés, on ne l'applique qu'à des fragments beaucoup supérieurs à 30 millimètres.

On donne le nom de *minerai brut* au tout venant extrait du fond de la mine pour la préparation mécanique ; on désigne sous le nom de *gros*, les morceaux de minerai brut dont le diamètre dépasse 65 millimètres ; sous celui de *menu sortant* les fragments dont les dimensions sont au-dessous de cette limite.

Les *produits finis* sont les minerais qui, après avoir subi la préparation, sont devenus aptes au traitement métallurgique ; on les distingue en :

noix : morceaux de 65^{mm} à 30^{mm} qui s'appellent aussi minerai massif bon à fondre.

grenailles : morceaux de 30^{mm} à 15^{mm} qui s'appellent aussi grenailles à fondre ou grenailles massives.

sables : morceaux de $1{,}5^{mm}$ à $0^{mm},25$ qui s'appellent aussi schlichs de sables.

limon : (Schlamms) morceaux au-dessous de $0^{mm},25$ qui s'appellent aussi schlichs de schlamms.

Les *produits mixtes* sont ceux qui n'étant qu'imparfaitement séparés ont à subir des opérations ultérieures.

La séparation des minerais d'après leur volume s'appelle

classement et les produits de cette opération des *classes ;* la séparation par ordre de densité des parties constituantes d'un minerai brut constitue le *sortissage,* et les *sortes* sont les produits résultant de ce travail.

Broyage et criblage des minerais

Les opérations en lesquelles consiste la préparation des minerais, ne s'effectuant que sur des fragments plus ou moins fins de ces matières, nous examinerons d'abord quels sont les principaux appareils dont on se sert pour diviser le minerai et en classer les fragments, c'est-à-dire les *broyeurs* et les *cribles.*

I. — Appareils broyeurs.

On fait usage d'une foule de broyeurs des types les plus divers, dont les uns ne peuvent être employés avantageusement que dans des buts particuliers ; tels sont les moulins à boulets et les mortiers, qui ne servent guère que pour produire un broyage très fin, à sec ; les autres au contraire trouvent un emploi général et il nous suffira de décrire très sommairement les principaux types de ces derniers.

Concasseur. — Les concasseurs servent à diviser les fragments les plus gros avant de les envoyer aux broyeurs proprement dits ; la division des minerais a lieu dans ces appareils par l'action de deux surfaces planes en fonte ou en acier, les *mâchoires,* dont l'une est verticale et fixe, tandis que l'autre, disposée obliquement, oscille faiblement autour d'un axe horizontal. Grâce à la succession rapide des mouvements et à la forte compression exercée par la mâchoire mobile, les fragments introduits dans l'intervalle compris entre ces mâchoires, qu'on appelle la *gueule du concasseur,* sont peu à peu brisés ; le broyage progressif s'effectue par le fait que les fragments partiellement écrasés à la partie supérieure, la plus large, de la gueule, glissent par suite des oscillations, de plus en plus bas dans l'intervalle des mâchoires et

demeurant soumis à l'action toujours renouvelée de celle qui est mobile, ils deviennent finalement assez petits pour passer à travers l'intervalle, d'ouverture variable, qu'on laisse entre les arêtes inférieures des mâchoires.

Cylindres broyeurs. — Ils sont constitués par deux cylindres horizontaux, d'égal diamètre, qui tournent en sens inverse et entre lesquels sont introduites les masses à broyer. Les cylindres sont construits en deux parties, le *noyau* et le *manchon* ; le noyau est en fonte et reste calé sur l'arbre ; le manchon est en métal plus dur et comme l'usure ne se produit qu'à la surface des cylindres, on le fabrique avec de la fonte coulée en coquille, ou en acier fondu, et on le remplace quand la surface de travail est usée.

Le diamètre des cylindres est d'autant plus grand que les produits à désagréger sont plus gros et doivent être plus finement broyés. Quand le diamètre est trop petit pour une grosseur déterminée de minerai, les fragments ne sont que peu ou point saisis par les cylindres et leur travail ne s'exécute que par à coups, sans régularité. Si le diamètre est plus grand qu'il n'est nécessaire ils laissent passer plus facilement, plus graduellement les matières broyées, et ils ont une plus longue durée ; en effet leur vitesse de rotation est moindre, les différents points des surfaces sont soumis à un travail plus petit, enfin la pression étant répartie plus régulièrement sur les surfaces frottantes, il se produit moins de rayures et d'autres irrégularités perturbatrices : il est donc pratique de se servir de cylindres de fort diamètre.

Le minerai est amené entre les deux cylindres par une auge de distribution à secousses, qui tient toute la largeur de l'un d'eux ; une fois broyé il tombe dans une rigole cimentée placée sous les cylindres, dans le sens de leur longueur, et il est entraîné par un courant d'eau qui arrive sur les cylindres à l'aide de petits tuyaux perforés.

Bocards. — Un bocard est une sorte de pilon gigantesque ; il est essentiellement formé de semelles horizontales sur lesquelles travaillent des flèches verticales munies de sabots à leur partie inférieure ; le broyage a lieu sous l'influence de la force vive que les flèches acquièrent quand on les laisse

tomber d'une certaine hauteur avant d'atteindre le minerai placé sur la semelle.

Les semelles *a* (fig. 14) sont des plaques de fonte ayant communément 80 centimètres de long, 10 de large, 15 d'épaisseur; elles reposent sur des supports de fonte *b* ayant la même longueur et la même largeur, mais seulement 9 centimètres d'épaisseur.

Les flèches *f* sont en fer et sont guidées entre des armatures de fonte *c* ; leur partie inférieure, légèrement effilée, se loge dans la cavité conique, garnie de bois tendre, de sabots *d* en fonte dure, ayant environ 27 centimètres de hauteur et une section carrée de 15 centimètres de côté ; en *g* la section de la flèche augmente de façon à recevoir un montant de bois *h*, le *mentonnet*, qui se fixe à l'aide de coins à l'intérieur d'une fente pratiquée dans la portion élargie de la flèche.

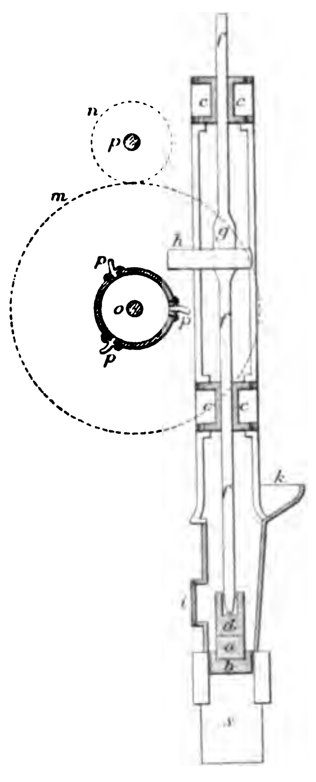


Fig. 14.

Les semelles sont placées dans une caisse en bois, l'*auge de bocardage*, où travaillent les flèches; sur un des longs côtés de cette auge, quelquefois sur les deux, est disposé un tamis suffisamment fin *i* en tôle d'acier dont les orifices varient de $1^{mm},5$ à $0^{mm},25$ de diamètre; il occupe toute la largeur de l'auge, un peu au dessus de la semelle, et permet à l'eau ainsi qu'aux parcelles ayant atteint la finesse voulue de passer dans une rigole d'écoulement, la *rigole à troubles*, placée devant l'auge ; en *k* se trouve le canal de chargement des minerais à broyer.

Les flèches reçoivent leur mouvement d'un arbre moteur consistant en un tambour de fonte *o*, calé sur un arbre en

fer forgé de 10 centimètres de diamètre, supporté par des montants auxquels sont également fixés les guides c ; sur l'arbre sont placées des cames de soulèvement p qui soulèvent les flèches en agissant, pendant la rotation de l'arbre, sur les saillies des mentonnets h ; l'arbre opère trois levées, c'est-à-dire que pour chaque flèche il y a trois cames et la répartition des cames correspondantes aux diverses flèches du bocard est faite de telle sorte que jamais deux d'entre elles ne sont simultanément soulevées, mais toutes les levées ont lieu successivement pour l'ensemble du bocard, la 3e flèche de chaque batterie suivant la première, puis la seconde ensuite et enfin la quatrième.

Un arbre de transmission p' communique son mouvement au tambour o et par suite aux flèches, par l'intermédiaire d'un petit pignon en fonte n et d'une grande roue m à dents en bois.

Une flèche armée de son sabot et de son mentonnet pèse 140 kilos environ ; elle se soulève d'une vingtaine de centimètres 15 fois par minute pour retomber sur la semelle à la surface de laquelle est étalé le minerai à broyer.

Moulin Schranz. — Dans cet appareil, le broyage a lieu comme entre les cylindres broyeurs, mais au lieu de deux cylindres horizontaux tournant en sens inverse, nous avons ici un plateau faiblement conique, fixé sur un arbre vertical, et tournant sous des meules coniques appliquées contre lui par de solides ressorts ; il imprime à ces meules un mouvement de rotation et expose peu à peu à leur pression le minerai répandu à sa surface, il en détermine ainsi le broyage.

Le plateau de broyage qui est en acier fondu a $1^m,50$ de diamètre, 275^{mm} de largeur de piste, 5 centimètres d'épaisseur et sa surface annulaire présente une inclinaison de 27^{mm} vers l'extérieur ; il est fixé sur un disque de fonte de forme correspondante, solidement renforcé, et porté par un arbre vertical également en fonte. Ce plateau, qui fait environ 12 tours à la minute, communique, par frottement, son mouvement à un système de 3 meules ou *rouleaux*, dont les axes, passant au centre du plateau, forment entre eux des angles

de 120 degrés. Les meules, constituées par un noyau de fonte revêtu d'un manchon d'acier, sont coniques (750^{mm} pour le plus grand diamètre, 475^{mm} pour le plus petit, 275^{mm} de longueur) et leur conicité est choisie de façon à obtenir, pendant la marche de l'appareil, des vitesses égales pour les surfaces des meules et du plateau ; on évite ainsi, entre ces deux surfaces, un glissement préjudiciable au broyage.

Le minerai est progressivement broyé par son passage entre le plateau et les meules, car la pression de la première sous laquelle passe le minerai étalé est moindre que celle de la seconde, et celle-ci plus faible que la dernière. Chaque meule est débarrassée des matières concassées adhérentes par un filet d'eau, et après son passage sous la dernière la substance broyée est rejetée hors du plateau par des jets d'eau vigoureux venant d'un tuyau perforé placé derrière le rouleau et disposé obliquement par rapport au plateau ; le mélange boueux tombe dans une gouttière et de là, guidé par des raclettes, il gagne la rigole aux troubles qui l'emmène dans des bassins de dépôt.

Moulin Héberle. — Ce moulin broie le minerai qu'on lui amène entre un premier disque, le *plateau*, animé d'un mouvement lent et un second disque, le *coursier*, qui tourne avec rapidité ; ce dernier est disposé latéralement contre le plateau et fortement appuyé sur lui par des ressorts. Le broyage, qui est le résultat du frottement, est produit par le mouvement du coursier et par la pression qu'il exerce, grâce aux ressorts qui l'appuient contre le plateau, sur le minerai placé entre les deux disques. On peut faire agir deux coursiers à la fois, mais alors il faut augmenter le diamètre du plateau par rapport à celui des coursiers ; quand deux coursiers ne suffisent pas, on en emploie quatre disposés par couples, l'un en face de l'autre et agissant sur deux plateaux montés parallèlement sur un arbre commun.

Les plateaux sont des disques verticaux en fonte, d'une seule pièce, de 2 mètres de diamètre, à la surface desquels sont montées des plaques de travail en acier fondu, dont le diamètre a 1^{m} 90 ; chacune d'elles a 4 centimètres d'épaisseur et est formée de trois segments égaux reliés chacun au

plateau par cinq vis. Les coursiers se composent aussi de deux parties, un disque de fonte vertical calé sur l'arbre de rotation et une plaque de travail en acier fondu assujettie par quatre vis sur le disque de fonte ; leur diamètre est de 70 centimètres environ et l'épaisseur des plaques de travail de 45 milimètres ; les plateaux font deux tours par minute, les coursiers 250.

Les plaques de travail des plateaux portent trois rangées concentriques de rainures radiales ; les deux rangées extrêmes, dont la largeur est de 10 millimètres, servent au meulage ; la rangée du milieu, dont les rainures larges de 40$^{mm.}$ pénètrent jusque dans le plateau, sert à amener par des canaux le minerai à broyer, venant de la trémie de chargement, entre les coursiers et le plateau. Les plaques de travail des coursiers sont également garnies de cannelures, mais celles-ci au lieu d'être disposées en couronnes concentriques décrivent deux spirales d'Archimède ; ces cannelures ne traversent pas la plaque de part en part comme celles des disques-plateaux, elles n'ont qu'une profondeur de 35 millimètres et de cette façon on évite la séparation par rupture des plaques usées et l'on empêche les troubles qui en résulteraient dans la marche de l'appareil.

Le chargement du minerai à broyer se fait sous un courant d'eau continu ; le minerai broyé est projeté par la force centrifuge vers le bord des plateaux et de là il tombe par des rigoles dans des cribles appropriés. Comme le moulin Héberle sert exclusivement à broyer des grenailles d'un calibre de 10 à 2 millimètres, les vis disposées derrière les ressorts des coursiers permettent de régler la distance de ceux-ci au plateau et de la faire varier de 1 à 0$^{mm.}$,5, suivant le degré de finesse que l'on veut atteindre.

— Si après avoir décrit les types principaux de broyeurs, nous examinons les aptitudes de chacun d'eux au point de vue de la division des minerais, nous arrivons aux conclusions suivantes :

Le concasseur doit être employé surtout pour remplacer le travail à la main dans le triage des minerais gros, pauvres et de même espèce, ou quelquefois pour ramener à un cali-

bre de 20^{mm} des produits que l'on enverra ensuite à d'autres broyeurs qui achèveront de les diviser.

Les cylindres broyeurs conviennent pour produire tous les degrés de broyage nécessaires à obtenir la division de tous les produits qui résultent des opérations de triage sous la forme de morceaux moyens, de grenailles ou de sables ; ils sont particulièrement avantageux pour mettre à l'état de grenailles ou de sables les produits mixtes en fragments moyens de grossière agglomération ; ils ont sur les autres broyeurs, sur les bocards en particulier, l'avantage de pouvoir maintenir régulièrement le degré reconnu convenable pour le broyage des minerais d'agglomération grossière et par conséquent riches ; on peut avec eux exécuter des broyages successifs, relativement peu coûteux, exerçant une influence favorable sur le chiffre des déchets. Comme ils ne donnent qu'une petite quantité de sables et de poussières (schlamms), leur emploi doit être écarté quand il s'agit de broyer des minerais très finement imprégnés dans lesquels les parcelles métalliques sont éparses et à peine perceptibles à l'œil, à moins qu'on ne puisse employer des cylindres dont les bandages soient très exactement tournés.

Le bocard peut, comme le broyeur à cylindres, être employé pour tous les produits mixtes, en morceaux grenaillés ou en sables. Il convient non pour des minerais riches, à éléments grossièrement juxtaposés, mais pour des matières pauvres, surtout pour des masses minérales imprégnées. Si on ne peut arriver à séparer les espèces minérales qu'en les réduisant à l'état de sables fins ou de poussière, aucun autre appareil broyeur ne sera mieux approprié pour atteindre le but. Toutefois il faut prendre en considération un inconvénient fort important, qui est une consommation d'eau extraordinairement forte alors que le débit des bocards n'est que peu considérable.

Le moulin Schranz n'a qu'un emploi limité dans le broyage fait en vue de la séparation ; il est applicable, en effet, surtout à la division de grenailles mixtes dont le diamètre n'est pas supérieur à 10 millimètres, et dont la composition est telle que pour les séparer, il ne soit pas nécessaire de pousser

le broyage jusqu'au calibre des sables ou des schlamms ; il convient bien mieux que le bocard pour des minerais plus ou moins riches, du calibre maximum de 10 millimètres dont le broyage ne doit être poussé que jusqu'au gros sable (1^{mm},5) ; il est donc bon surtout au rebroyage de grenailles complexes résultant de la séparation des produits donnés par les cylindres ou venant du sortissage du menu sortant.

Il en est sensiblement de même pour le moulin Héberle.

II. — Cribles.

Les seuls appareils qui, depuis un certain nombre d'années, aient permis dans les cas les plus variés et les plus difficiles, d'obtenir un classement mécanique, en volume, des minerais, sont les Trommels et les cribles Schmitt.

Trommels. — Ce sont des cribles cylindriques ou coniques mobiles autour de leur axe, et fabriqués avec des tôles perforées à orifices circulaires ; ces tôles ont une durée plus grande que les tissus métalliques, elles présentent moins d'obstacles au mouvement des minerais à classer et il est plus facile d'y maintenir les trous de diamètre constant. Afin que ces tôles reçoivent autant de trous que possible sans que leur résistance en soit compromise, on dispose ceux-ci de telle sorte qu'autour de chacun d'eux il y en ait six autres formant un hexagone régulier, la distance qui sépare deux trous étant ordinairement égale à la moitié de leur diamètre ; quand les orifices ont un diamètre inférieur à 2 millimètres, la distance devient égale au diamètre.

On emploie généralement plusieurs trommels pour opérer le classement des minerais qui passent successivement dans des appareils dont les trous vont en augmentant d'une façon progressive ; l'expérience indique les échelles à employer, et, pour déterminer les diamètres des trous de trommels successifs, il suffit habituellement de donner à chaque orifice une fois et demie le diamètre du précédent sans tenir un compte rigoureux des décimales que donne le calcul ; en partant de 1^{mm},5 pour les trous les plus petits, l'échelle 1,5 ; 2 ; 3 ; 5 ; 8 ; 13 ; 20 ; 30^{mm} peut servir de type dans un grand

nombre de cas. On dispose les trommels successifs de façon telle que la partie non définitivement classée de la charge du premier soit directement transmise à un second, qui continuera le classement et transmettra son refus à un troisième et ainsi de suite. Un tel ensemble de cribles travaillant les uns à la suite des autres, constitue un *appareillage*, et chaque appareillage comprend, en règle, autant de trommels munis d'orifices de diamètres différents qu'il y a de classes de grenailles à établir, si l'on considère le refus du plus fort trommel comme formant lui-même une classe. Quand les trommels sont cylindriques, on détermine l'avancement dans l'appareil, de la charge à classer, en donnant une certaine inclinaison à l'axe et par suite à la paroi du cylindre ; quand ils sont coniques, l'axe demeure horizontal, et la conicité de la paroi suffit à déterminer l'avancement; de l'eau circule dans les trommels et sert d'auxiliaire pour faire la séparation. A chaque trommel correspond un manteau en tôle de fer qui est placé parallèlement à sa moitié inférieure, il reçoit les matières qui ont traversé les orifices et les conduit au trommel immédiatement inférieur au moyen d'un tuyau de passage fixé à son point le plus bas ; ce qui sort de chaque trommel, sans l'avoir traversé, constitue une classe déterminée de grenailles qu'on dirige vers les appareils destinés à continuer la préparation, au moyen d'une conduite en bois revêtu de tôle adaptée à la rigole de refus.

Cribles Schmitt.— L'appareil Schmitt ou *crible spiral* (fig. 15), a pour organe essentiel un arbre *f* animé d'une rotation lente, et sur lequel sont fixées, au moyen d'armatures convenablement disposées, des tôles perforées concentriques *a* dont le nombre est égal à celui des classes de grenailles à établir ; le système fait 8 tours par minute et reçoit son mouvement, à l'aide d'une courroie passant sur la poulie *o* fixée sur l'arbre *f*.

Chacun des espaces annulaires compris entre deux tôles perforées est fermé en un point par une cloison en forme de gouttière, disposée obliquement, et à l'une des extrémités de laquelle est fixée un appareil d'évacuation en forme de limaçon ; le crible intérieur, fixé immédiatement sur l'arbre, présente les orifices les plus grands et reçoit d'une trémie de

chargement *m*, le minerai à classer. Les orifices des cribles, diminuent à mesure qu'on s'avance vers l'extérieur, et c'est celui de la périphérie qui présente les ouvertures les plus fines. Le cylindre intérieur a un diamètre de 80 à 120 centimètres, et l'intervalle qui sépare deux cylindres consécutifs est de 15 centimètres environ, de telle sorte que le diamètre extérieur d'un appareil à 9 cylindres, par exemple, est de $2^{m},40$ à peu près ; la largeur des cylindres, qui doit être dans un rapport convenable avec le diamètre total de l'appareil, varie entre 40 centimètres et un mètre. On amène de l'eau dans le cylindre intérieur au moyen d'un dispositif d'arrosage *h* dont les jets sont dirigés vers le quadrant inférieur descendant, et l'on peut, s'il est nécessaire, amener aussi de l'eau en pluie dans les autres cylindres.

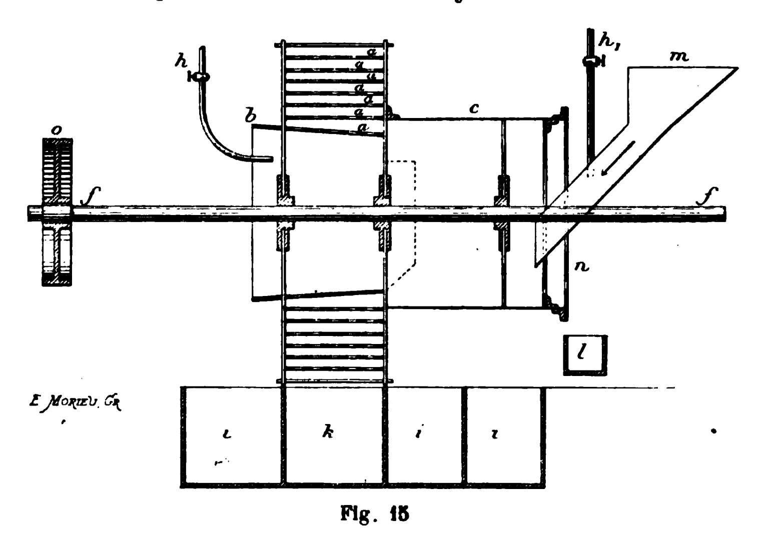


Fig. 15

Ce que rejette chaque crible constitue une classe finie de grenailles, et ce qui le traverse tombe sur le crible immédiatement suivant où le classement se poursuit ; le crible intérieur dépasse les autres en *b*, du côté opposé à la trémie de chargement *m*, et son diamètre va aussi en s'agrandissant de ce côté, de sorte qu'il prend la forme d'un trommel conique, et comme celui-ci, il rejette directement la classe des grenailles qu'il a séparée. Dans les autres cribles, l'évacuation

des grenailles classées se fait au moyen des cloisons en forme de gouttière et des canaux d'évacuation en spirale qui y sont fixés, elle a lieu dans des collecteurs *i*, *k*, ou dans des rigoles d'entraînement *l* disposées à poste fixe de chaque côté de la roue.

Dans cet appareil, le classement s'opère comme il suit : le minerai à classer est d'abord versé dans un trommel débourbeur, cylindrique, en tôle pleine *c*, où il est exposé à un vif courant d'eau *h*, qui commence par séparer de la masse la plus grande partie des parcelles minérales fines ; celles-ci passent par des orifices d'ouverture variable, dans la partie terminale, élargie *n*, du trommel débourbeur, où les parcelles un peu grosses qui ont été entraînées tombent au fond ; chaque tour de l'appareil les remonte à un niveau plus élevé et, grâce à un diaphragme héliçoïdal, les rejette dans le trommel débourbeur pendant que les parties fines s'écoulent, sous la forme de troubles, dans une rigole *l*. Un appareil puiseur, placé au point de réunion du trommel débourbeur et du crible, prend successivement les portions de minerai lavées et les verse dans le crible conique intérieur, puis, de là, la classification suit régulièrement son cours. Chaque fois que les dimensions d'un grain sont supérieures au diamètre des ouvertures du crible dans lequel il se trouve, il est évacué comme produit fini ; les matières plus fines qui traversent le crible, tombent sur le crible immédiatement suivant, qui est plus fin, et s'acheminent ainsi sans interruption, vers leur classification complète.

Préparation proprement dite des minerais

Les appareils qui servent au broyage et au criblage étant connus, la préparation d'un minerai peut être ramenée à six opérations principales, savoir :

1° triage du tout venant dans la mine aux chantiers d'abatage ;

2° séparation du minerai brut, en gros et en menu sortant ;

3° travail du gros ;

4° travail du menu sortant ;
5° broyage des produits mixtes à désagréger ;
6° traitement des minerais complexes broyés.

Les quatre premières sont exécutées principalement à la main avec un emploi restreint de l'eau et d'auxiliaires mécaniques simples ; les deux dernières relèvent exclusivement de la préparation mécanique.

I. — Triage du tout venant dans la mine aux chantiers d'abatage.

C'est une des opérations les plus importantes du traitement, car souvent une conduite rationnelle de ce travail suffit à déterminer le succès des opérations ultérieures. Ce triage comprend :

1° L'élimination du stérile, dans laquelle on se borne à rechercher attentivement toutes les masses, sûrement reconnaissables, de gangue et de roche encaissante inerte ; le travail consiste en un concassage, à l'aide des outils du mineur, de masses trop grosses pour en effectuer le transport facile, ou dont l'émiettement ne laisse pas supposer une perte de parcelles utiles.

2° La mise à part des minerais qui, par leur nature et le mode d'association de leurs éléments, ont des influences différentes sur le succès du traitement et la valeur des produits finis qui en résultent ; ce travail est d'une nécessité encore plus essentielle que l'élimination du stérile. En général cette séparation des différentes espèces de minerais peut s'effectuer sans frais particuliers, à la condition de disposer d'un nombre suffisant de *culbuteurs* pour chaque espèce de minerai, ou en faisant un emploi alternatif de ceux qu'on a à sa disposition ; il demande de la part du personnel surveillant une attention toute particulière.

II. — Séparation du minerai brut en gros et en menu sortant.

En même temps que les portions utiles sont, autant que possible, retirées du minerai brut par un triage à la main,

on trie les morceaux de minerai qui sont restés engagés dans la roche filonienne ; on s'efforce de distinguer les espèces minérales, les gangues dans lesquelles elles sont emprisonnées et même, dans beaucoup de cas, la richesse de leur composition. Ce travail à la main ne peut guère être opéré avec avantage sur des morceaux de calibre inférieur à 65^{mm} ; pour ceux-ci il faut avoir recours à l'emploi de dispositifs mécaniques, et à celui de l'eau comme agent de séparation.

Dans les extractions de faible tonnage la séparation se fait en se servant d'un rable à manche court, dont le fer a 24 centimètres de large sur 12 de haut et d'un râteau muni de 5 à 6 fortes dents.

Pour classer de forts tonnages de minerai on se sert de grilles, horizontales ou inclinées, dont l'écartement des barreaux correspond à la plus forte dimension du menu. On culbute le minerai brut sur la grille, et ce qui la traverse est enlevé par des ouvriers, ou versé dans une chaîne à godets pour être emmené sur le champ des opérations suivantes. Avec une grille horizontale on obtient un classement plus rigoureux qu'avec une grille inclinée parce que dans cette dernière il se produit un glissement, qu'on ne peut empêcher, du menu au milieu du gros, mais la grille horizontale nécessite un travail pour étaler çà et là, avec des rables, le minerai à la surface de la grille, et permettre au menu de passer à travers.

III — Travail du gros.

Il consiste en deux opérations successives : le triage de préparation et le triage d'épuration. Leur but est de pousser la division du minerai assez loin et elles donnent l'occasion la plus favorable d'opérer, par le travail à la main, la séparation des matières utiles, celle des stériles et l'établissement de produits mixtes destinés à être soumis à la préparation mécanique.

1° Triage de préparation. — Cette opération, qui sert à préparer la suivante, a pour but, d'une part, d'éviter le déchet que donnerait un concassage inutile et nuisible de

minerais purs, d'autre part, de rendre plus utile et plus avantageux le triage à la main. Les outils dont on fait usage sont un marteau à panne carrée pesant 3 kilos 5 environ, un râteau et un rable semblables à ceux que l'on emploie sur les grilles horizontales.

On commence par trier tous les blocs purs libres au milieu du gros, les minerais presque purs bons à fondre, le stérile et tous les morceaux dans lesquels les minerais à recueillir se trouvent en masses assez fortes pour pouvoir en être dégagés sans difficulté ; les minerais à peu près purs mis en sortes et les morceaux riches répartis par espèces minérales sont envoyés au triage d'épuration. Les blocs qui restent après cette opération contiennent des parcelles utiles, plus ou moins disséminées dans la roche filonienne ; s'ils sont plus gros que 150^{mm} on les concasse pour les amener à cette dimension, et les menus qui en résultent, et dans lesquels on doit comprendre tout fragment d'un calibre inférieur à 30^{mm}, sont réunis au menu sortant ; les morceaux plus gros que 30^{mm} sont soumis à un nouveau classement par lequel on remet à part tous les fragments de bon à fondre ou de minerai riche qui sont envoyés au triage d'épuration avec les portions obtenues avant le concassage.

Indépendamment de ces produits purs et des stériles, on fait de nouvelles sortes, par exemple celles dans lesquelles les espèces minérales sont incorporées à la gangue d'où on les extraira plus tard par préparation mécanique ; celles dont les différentes espèces de gangue, capables de gêner ou de faciliter la séparation, fournissent les éléments d'une classification.

Le triage de préparation ne peut être qu'imparfait, les morceaux sur lesquels on opère étant trop gros pour permettre une délimitation rigoureuse des sortes ; le classement plus complet, plus rigoureux, est réservé au triage d'épuration dans lequel les minerais sont beaucoup plus divisés, et où la marche des opérations permet d'opérer avec plus d'exactitude.

2° **Triage d'épuration.** — Par cette opération on commence à établir des produits finis susceptibles de traitement métallurgique ; c'est là seulement que le travail à

la main opère un classement et un sortissage définitifs des produits mixtes. Toutes les sortes particulières venant du triage de préparation sont soumises ici à des manipulations séparées, d'une part, pour rendre aux ouvriers le travail plus facile, d'autre part, afin de pouvoir recueillir les menus de triage (résidus de concassage dont le calibre est inférieur à 30^{mm}), destinés, soit à être soumis isolément à la séparation nécessaire, à l'aide de la préparation mécanique, soit à être vendus directement comme produits finis.

Le triage d'épuration des fragments plus ou moins massifs ou riches, consiste principalement en un concassage à 45 millimètres ou au-dessous, dans lequel les minerais et les gangues sont soigneusement triés et attribués, suivant leur nature, à telle ou telle sorte de produits, finis ou mixtes. Le travail des autres espèces de minerais est bien plus délicat que celui-ci, en ce sens, que plus encore que dans le triage de préparation, l'attention doit être portée sur les sortes particulières de minerais et de gangues qui seraient de nature à rendre plus difficile ou même impossible la séparation par la préparation mécanique, cela soit en raison de leurs poids spécifiques voisins de ceux des minerais à recueillir, soit à cause des poids spécifiques, voisins entre eux, de minerais différents. En conséquence le triage d'épuration, comme celui de préparation du reste, est d'autant plus simple qu'il se présente un moins grand nombre de gangues et de minerais et que leur influence réciproque, au point de vue de leur préparation mécanique ultérieure, est d'autant moins gênante.

La division des minerais soumis au triage d'épuration peut se faire soit à la main, soit par des procédés mécaniques.

Les outils employés pour la division à la main sont : la masse de triage qui pèse 1 k. 500 et qui est munie tantôt de deux pannes carrées, tantôt d'une seule panne et d'un large tranchant parallèle ou perpendiculaire au manche ; un rable semblable à ceux des opérations précédentes ; un anneau mesureur en fil de fer de 15 millimètres d'épaisseur. Ce dernier est formé de deux bagues situées dans le même plan et réunies par une tige de 15 centimètres servant de manche ;

l'une d'elles a 150 millimètres, l'autre 45 millimètres de diamètre intérieur et elles servent, la première à contrôler la grosseur maxima admise pour le minerai qui a été soumis au triage de préparation, la seconde pour le menu du triage d'épuration.

Les appareils dont on se sert pour la division mécanique sont des broyeurs convenablement choisis ; on leur adjoint des appareils mécaniques destinés, les uns à classer le minerai concassé en morceaux de calibre supérieur ou inférieur à 30^{mm}, les autres à favoriser le travail de sortissage et à poursuivre la préparation du menu bien plus abondant ici que dans l'opération faite à la main. Ces appareils sont des *trommels classeurs* et des *tables de sortissage.*

Les *trommels* (voir p. 52) ont des trous de 30^{mm}, et font 15 tours à la minute ; leurs refus dont le calibre est compris entre 30 et 45 millimètres, glissent par des couloirs sur la *table de sortissage.* Celle-ci se compose d'un axe vertical en fer sur lequel est calée une armature de fonte, portant la table proprement dite qui est annulaire, a 3 mètres de diamètre et une inclinaison de 20 millimètres vers l'intérieur ; à sa circonférence extérieure règne un petit rebord qui empêche l'eau de lavage d'incommoder les ouvriers, tandis qu'une plaque de fonte recouvre l'espace vide intérieur de la table annulaire : sous la table, les eaux écoulées sont recueillies dans des canaux où elles se séparent des particules minérales entraînées ; celles-ci sont réunies ensuite au reste du menu. La table est animée autour de son axe d'un mouvement de rotation qui dure trois minutes et demie ; autour d'elle et à 30 centimètres plus bas que sa surface, se trouvent des bancs supportant les boîtes dans lesquelles sont recueillies les diverses sortes de minerai à trier.

Le triage d'épuration se fait en définitive de la manière suivante : un ouvrier jette le gros à trier dans les mâchoires du concasseur où il est réduit à l'état de fragments dont le calibre maximum est de 45 millimètres et, en sortant du concasseur, le gros est distribué par des couloirs dans un système de deux trommels parcourus, comme les couloirs, par un courant d'eau ; tout ce qui passe à travers les trommels et qui a

par suite un calibre plus petit que 30mm est conduit par leur manteau de tôle d'abord à une nochère, puis à une chaîne à godets ; quant au refus des trommels il glisse sur la table de sortissage, autour de laquelle les ouvriers se tiennent debout en rond, sans outils ou armés d'un rable, ils répartissent les minerais dans les catégories requises et les jettent dans les boîtes disposées entre eux et la table tournante. Chaque ouvrier n'a qu'une seule sorte de minerai à trier et doit laisser tout ce qui n'en fait pas partie ; le stérile reste généralement jusqu'à la fin sur la table, d'où il est alors rejeté par un séparateur en tôle et chargé dans un wagonnet. Les différentes sortes recueillies dans les boîtes sont déversées dans des collecteurs ou dans des wagons et envoyées à la suite de la préparation.

Le triage d'épuration à la main convient aux sortes les plus riches du triage de préparation ; il est beaucoup plus avantageux d'appliquer le triage mécanique aux sortes pauvres finement agglomérées, pour lesquelles il n'y a pas à craindre un émiettement exagéré des matières utiles.

IV. — Conditionnement du menu sortant.

On comprend dans le menu tous les mélanges de minerai en fragments dont le diamètre est, comme on l'a dit plus haut, inférieur à 65 millimètres. Dans le travail du menu sortant, tout en supprimant le concassage qui était nécessaire pour le gros, on se propose d'obtenir des résultats analogues à ceux que le travail du gros a fournis ; il faut donc s'y prendre de manière telle que toutes les espèces minérales utiles contenues dans le menu, et qu'on peut recueillir à la main, soient mises à part, et qu'en outre les espèces de minerais et de gangues qui peuvent avoir de l'influence les unes sur les autres, pour gêner ou faciliter leur séparation, soient soumises à un classement dont le but est le même que celui du triage d'épuration. Il résulte de là qu'avant d'opérer le sortissage des gros fragments du menu, on doit en séparer les petits, qui ont moins de 30mm de diamètre et qu'on traitera plus tard. Comme les fragments de menu sont toujours enveloppés de

poussières plus ou moins fines, plus ou moins adhérentes, qui empêchent de reconnaître facilement leur nature quand on veut les classer, il est nécessaire de se débarrasser tout d'abord de cette sorte d'enduit, de là pour le travail du menu-sortant deux opérations successives :

1° Le débourbage avec classement en moyens et en fines.

2° Le sortissage du moyen.

1° Débourbage avec classement en moyens et en fines. — Si les particules fines n'adhèrent au menu que sous la forme de poussière, un simple jet d'eau suffit pour faire le débourbage, mais quand elles sont fortement agglutinées entre elles et avec le minerai, ce qui est le cas général, on est contraint d'avoir recours à des appareils mécaniques, des *trommels*, que l'on choisit de telle sorte qu'en même temps que le débourbage s'opère, le classement en *moyens* et en *fines* s'effectue.

Le *trommel-débourbeur-classeur* ou *trommel-laveur* est cylindro-conique, terminé à sa partie antérieure, la plus étroite, par un cône et il est fixé sur un axe en fer forgé autour duquel il prend son mouvement de rotation ; à sa partie antérieure, sur une longueur de 75 centimètres, il est en tôle pleine et muni à son intérieur de pointes de fer (poignards), tandis que la portion la plus large est constituée par une tôle perforée de trous de 30^{mm} qui correspondent à la grosseur minima des minerais *moyens*. La longueur totale du trommel, sans le cône, est de 1^{m},96 dont 1^{m},20 pour la partie perforée ; son diamètre intérieur est, à l'extrémité antérieure sans le cône, de 1^{m},10 ; à la sortie dans la partie la plus large il atteint 1^{m},30 et l'appareil tourne avec une vitesse de 15 tours par minute.

Dans le cône débouchent deux trémies d'introduction qui amènent le minerai et l'eau nécessaire dont on peut, à l'aide de robinets de réglage faire varier la quantité (on en consomme environ 100 litres par minute). Le manteau en tôle de fer embrasse la portion inférieure du trommel ; son bord supérieur, horizontal, s'élève à peu près à la hauteur de l'axe, et il porte sur un de ses côtés des tuyaux perforés dont les jets d'eau en pluie sont disposés de manière à coopérer acti-

vement au débourbage du contenu de l'appareil. Sous la partie inférieure, et vers l'extrémité la plus large du trommel, est placée une trémie d'évacuation fortement inclinée.

Le menu à traiter est versé dans la trémie de chargement; arrivé dans le trommel, il s'élève à plusieurs reprises, par le fait de la rotation, retombe toujours le long de la paroi intérieure et par suite de ce mouvement et du barbotage sous un courant d'eau continu, il est entièrement délayé et débourbé en même temps que la charge recule peu à peu vers la sortie réservée au refus du trommel : pendant que les fragments inférieurs à 30^{mm} et les boues, traversent la partie perforée et tombent dans le manteau, d'où ils sont envoyés aux autres opérations de classement et de sortissage, les minerais moyens roulent jusqu'à l'extrémité du trommel et tombent dans la trémie aux refus ; de là ils sont conduits là où leur sortissage sera opéré.

Lorsque les quantités de menu à traiter sont très considérables, on n'augmente pas pour cela les dimensions cidessus indiquées, mais alors on installe côte à côte deux trommels qui travaillent avec un même manteau.

2° Sortissage des fragments moyens du menu sortant. — Les *moyens* ont un diamètre compris entre 30 et 65 millimètres et n'exigent, pour être triés, aucun travail de concassage ; on les traite sur des tables tournantes de sortissage, comme on l'a fait dans le triage d'épuration. Les différentes *sortes* qui résultent du classement de ces minerais moyens sont séparées suivant les mêmes principes qu'au triage d'épuration, si bien qu'ici encore, on doit attribuer une très grande importance au triage des différentes espèces de minerais purs et des stériles, ainsi qu'à un classement convenable des espèces minérales et des gangues encore entre-mêlées.

On comprend que les fragments moyens, tels qu'ils tombent du trommel laveur sur les tables de sortissage, ne soient pas toujours constitués de façon telle qu'ils puissent donner directement naissance à une sorte pure rigoureusement distincte ; on sépare d'abord, par le travail aux tables, les minerais purs ainsi que les fragments riches auxquels adhè-

rent des parties stériles faciles à en détacher, on enlève celles-ci au marteau et l'on soumet le produit obtenu à un nouveau triage, tout comme on a fait au triage d'épuration pour les morceaux riches venus du triage de préparation.

On voit, qu'en définitive, le sortissage des *moyens* du menu sortant doit établir les mêmes sortes que le triage d'épuration, puisque ces deux opérations classent des matières qui proviennent d'un seul et même minerai brut.

V. — Broyage des produits mixtes a désagréger

Dans la marche que nous avons suivie nous sommes arrivés à répartir en *produits finis*, sous la forme des différentes sortes de minerais purs en morceaux, les masses minérales compactes contenues dans le tout venant extrait de la mine et en *produits mixtes*, également en morceaux, et suivant leur mode d'agrégation, les espèces minérales plus ou moins finement disséminées dans la gangue. Nous avons établi en outre d'autres sortes de *produits mixtes*, mélanges de minerai, de gangue et de stérile, en particulier les diverses sortes de menu qui ont résulté soit du triage d'épuration, soit du premier classement du menu sortant comme matière ayant traversé les trommels de 30^{mm} employés à cet effet.

Dans cette dernière série de mixtes, le triage des espèces minérales utiles peut, jusqu'à un certain point, s'effectuer sans leur faire subir de nouvelles opérations, mais les mixtes en morceaux, provenant du triage d'épuration ou du travail aux tables de sortissage, ont besoin, avant tout nouveau triage, d'être désagrégés, c'est-à-dire d'être soumis à un broyage tel que les espèces minérales à recueillir soient séparées des gangues et du stérile et mises en liberté au milieu de la masse broyée. Dans la plupart des cas on n'arrive pas d'un seul coup, mais progressivement, à cette désagrégation complète : on désagrège d'abord les espèces minérales dont les éléments sont grossièrement engagés les uns dans les autres et ce n'est qu'après avoir soumis les produits de ce premier broyage à une séparation destinée à en extraire les matières utiles et à éliminer le stérile, qu'on soumet les produits mixtes restants à un broyage plus fin.

Pour ce broyage des mixtes à désagréger on se sert exclusivement des machines auxquelles on donne le nom de *broyeurs*; nous avons décrit ces appareils et indiqué dans quelles circonstances l'un d'eux doit être employé de préférence aux autres, il ne nous reste donc qu'à exposer les opérations successives à l'aide desquelles se fait le classement des substances broyées.

VI. — Traitement des minerais complexes broyés

La séparation des espèces métalliques que renferment les minerais complexes broyés, d'avec leur cortège de gangues et de roches stériles, repose, sauf de rares exceptions, sur les différences de poids spécifiques des substances qu'il s'agit d'isoler, en employant l'eau et des dispositifs mécaniques convenables pour opérer la séparation. Celle-ci est d'autant plus facile et se fait d'autant mieux que cette différence du poids spécifique des matières à séparer est plus grande.

Le tableau ci-dessous, dont les nombres représentent le poids d'un décimètre cube, indique les poids spécifiques des principaux minéraux que l'on a à considérer en vue d'en opérer la séparation par la préparation mécanique :

Quartz.	2,65
Grauwacke.	2,70
Calcite.	2,71
Schiste argileux	2,82
Calamine	3,50
Sidérose.	3,70
Malachite	3,80
Limonite	4,00
Blende.	4,05
Chalcopyrite	4,20
Pyrolusite	4,50
Smithsonite	4,50
Barytine.	4,54
Pyrrothine.	4,60
Oligiste	4,80

Pyrite	4,90
Cuivre gris	4,70 à 5,20 [4,95]
Cuivre panaché.	5,00
Magnétite	5,10
Chalcosine.	5,70
Argent rouge	5,70
Cérusite	6,50
Pyromorphite	7,00
Galène	7,50

Deux méthodes principales permettent d'appliquer à la séparation le principe de la différence des poids spécifiques :

Dans la première, les minerais complexes broyés sont d'abord soumis à un classement de volume à la suite duquel vient un conditionnement des divers éléments de chaque calibre, d'après le poids spécifique absolu. Ce procédé s'applique aux fragments complexes les plus gros, dont le diamètre est compris entre 30^{mm} et $1^{mm},5$, c'est-à-dire aux grenailles.

Dans la seconde, les minerais complexes broyés sont d'abord approximativement conditionnés d'après leur poids spécifique, et c'est seulement ensuite qu'on procède à un classement de volume des fragments de même poids spécifique, de même *équivalence* ; cette méthode convient aux fragments de diamètre inférieur à $1^{mm},5$, c'est-à-dire aux sables et aux boues.

Nous devons donc diviser le traitement des minerais complexes broyés en deux grandes catégories, le traitement des grenailles d'une part et, de l'autre, celui des sables et des boues (schlamms).

1° Traitement des Grenailles

Classement de volume des grenailles, et séparation simultanée des sables et des boues. — Cette opération se fait à l'aide de cribles et avec l'auxiliaire de l'eau. Le minerai est d'abord amené dans deux trommels-débourbeurs, dont les trous ont 30^{mm} et desquels la masse à classer est conduite, par l'intermédiaire de leur manteau, dans un appareillage de trommels coniques ayant par exemple 20, 13, 8,

5, 3, 2 et 1,5 millimètres pour diamètres de leurs trous. Les sables et les boues qui traversent le dernier trommel sont dirigés directement vers les appareils classeurs de sables ; ce qui sort de chaque trommel, après l'avoir traversé, constitue une classe déterminée de grenailles qu'on dirige vers des bacs destinés à la suite des opérations.

On peut substituer aux trommels des appareillages de cribles Schmitt qui conduisent aux mêmes résultats.

Conditionnement par ordre de poids absolu, des grenailles classées. — Si les grains d'une classe de grenailles sont soumis à un classement selon leur poids, il en résultera une séparation des plus denses d'avec les moins denses, et le conditionnement des différentes classes de grenailles, d'après leur poids absolu, permettra d'atteindre le but final de la séparation, c'est-à-dire la constitution en produits finis, *grenailles massives*, des espèces minérales susceptibles de traitement métallurgique et séparées des roches encaissantes inertes et du stérile. Deux procédés conduisent à conditionner les grenailles d'après leur poids :

Dans l'un, on dispose les classes de grenailles à trier sur un crible fixe garni d'un rebord et dont les trous sont plus petits que les grains de la classe en question ; on les soumet alors à l'action d'un courant d'eau oscillant dans le sens vertical, réglé de telle façon qu'il soulève tous les grains de la matière étalée sur la grille et les laisse ensuite retomber ; les moins denses sont soulevés plus haut que ceux dont la densité est plus forte et leur chute est plus lente que la leur. Après de nombreuses oscillations du courant d'eau les différentes espèces minérales se trouvent classées par ordre de densité, les plus lourdes à la partie inférieure et en couches superposées au dessus du crible ; des dispositifs appropriés permettent d'enlever séparément les couches ainsi stratifiées et de les recueillir par ordre de densité.

Dans le second procédé, les grains les moins denses qui ont été soulevés à la plus grande hauteur par un courant ascendant sont entraînés avec l'eau, et sont recueillis sur un second crible placé à côté du premier, où ils sont de nouveau soumis à l'action d'un courant oscillant convenablement réglé. Sur

le premier crible les grains les plus denses restent seuls, sur le second il en reste de moins lourds que les premiers, et ainsi de suite jusqu'à un dernier crible sur lequel s'écoulent les parties les plus légères, les stériles. Si l'on dispose une bonde soit au milieu de chaque crible, soit sur le côté, immédiatement au-dessus, on peut provoquer le départ des couches minérales relativement les plus lourdes, déposées sur chaque crible aux points les plus bas, et établir, suivant les besoins, autant de sortes qu'en exige la composition des classes de grenailles dont on se propose le sortissage.

Pour ces criblages, dits criblages à la cuve, on utilise des bacs de deux espèces : 1° le bac hydraulique à grenailles à une grille et à fonctionnement intermittent, basé sur l'emploi de la première méthode ; 2° le bac hydraulique à grenailles, à plusieurs grilles, dont le fonctionnement est continu et qui est fondé sur l'emploi du second procédé. Dans ces machines, appelées aussi *bacs à piston*, le courant d'eau alternatif est produit par le mouvement d'un piston disposé latéralement par rapport au crible, et qui reçoit d'une transmission mécanique, un mouvement alternatif de va et vient.

Bacs à piston. — *Bac à une grille à fonctionnement intermittent.* — Il consiste en une caisse de fonte longue de 75 centimètres, large de 50 et haute de 25, séparée par une cloison en deux parties *a*, *b* (fig. 16), qui communiquent entre elles et qui reçoivent, l'une la grille *c*, l'autre le piston en bois *d*. La grille est en tôle perforée pour les grosses grenailles, et pour les grenailles fines en toile de laiton supportée par des grilles de renfort à larges mailles ; les orifices de la grille étant, bien entendu, toujours un peu plus petits que le calibre de la classe de grenailles correspondante ; au dessus de la grille est la caisse de criblage *f*, en fonte, qui contient le minerai ;

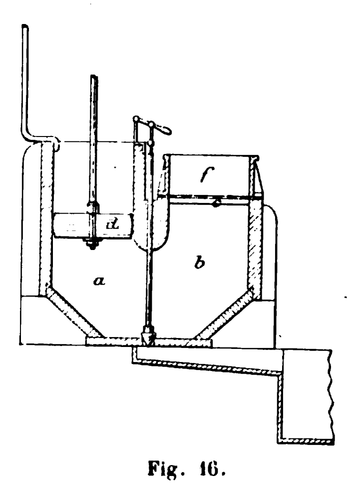


Fig. 16.

l'eau nécessaire est amenée par un tuyau à robinet, et au fond de la cuve un tampon à levier permet de la faire écouler, et de donner issue aux matières qui ont traversé la grille. Le piston donne 50 coups à la minute, 100 s'il s'agit du sortissage de grenailles fines, et la charge doit former sur la grille une couche de 10 à 18 centimètres selon la grosseur des grenailles; une couche trop mince empêcherait les parties fines de filtrer à travers la grille, trop épaisse elle nuirait à la qualité du criblage ; enfin le courant alternatif doit agir sur la charge pendant au moins une minute, si les grenailles sont grosses, et une minute et demie, quand elles sont fines.

Pour enlever les différentes couches de minerai superposées, l'ouvrier arrête le piston et se sert d'une tôle courbe de 20 centimètres de long sur 15 de large, ou d'une planchette en bois de la même forme. Il n'enlève pas chaque fois la couche de minerai qui repose directement sur la grille, on la laisse au contraire jusqu'à ce qu'elle ait de 3 à 5 centimètres de hauteur, tant pour préserver la grille, que pour faciliter le déchargement. Plus une classe de grenailles est riche, plus il faut enlever fréquemment cette couche; on le fait après 2 à 3 charges pour les grenailles riches, et, pour les classes pauvres, après un nombre bien plus considérable de charges.

Le bac à une seule grille est défectueux dans les installations où tout est disposé en vue d'un fonctionnement continu. On l'emploie principalement dans les exploitations où la quantité de grenailles obtenue ne suffit pas pour alimenter un appareil à traitement continu ; il est avantageux pour épurer des grenailles incomplètement finies, ou celles dont le triage exige une grande attention.

Bacs à plusieurs grilles à fonctionnement continu. — Lorsqu'on ne doit produire avec ces appareils qu'une sorte finie de grenailles pures, et quand en outre, une forte différence de densité permet de séparer facilement les gangues des espèces minérales, deux grilles suffisent ; les grenailles pures sont retenues sur la première, les produits mixtes sur la seconde, et les stériles passent par dessus celle-ci et sont

entraînés. Mais si l'on veut obtenir deux sortes de grenailles pures, 4 grilles sont nécessaires ; la première donne la sorte la plus lourde de minerais purs, la troisième la sorte la plus légère, la seconde donne un produit mixte consistant principalement en un mélange des deux espèces minérales qui restent sur les grilles 1 et 3, la quatrième enfin fournit un produit semblable, mélange de l'espèce minérale la plus légère avec le stérile, le refus de cette dernière grille ne donne que du stérile.

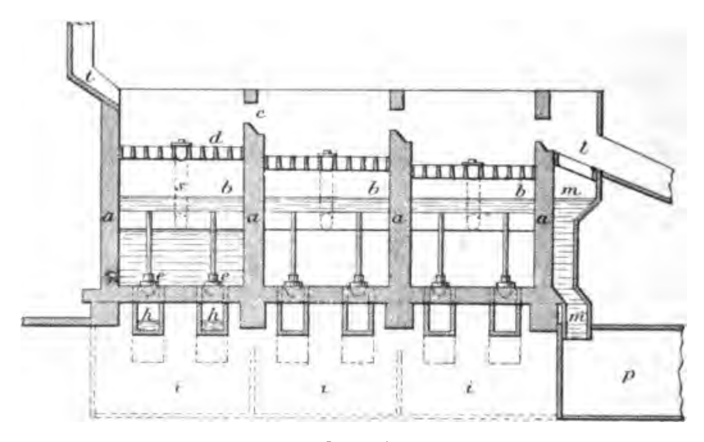


Fig. 17.

Pour les grosses grenailles, de calibre supérieur à 13mm, trois grilles permettent de préparer deux sortes pures ; la première donne les grenailles de la sorte la plus lourde à l'état de produits finis, la seconde donne la sorte la plus légère mélangée avec la plus lourde à l'état de minerai à trier à la main, sur la troisième, est un produit mixte, mélange des deux espèces minérales avec du stérile, qui exige un nouveau broyage avant d'être soumis à une séparation ultérieure ; les stériles passent par dessus la dernière grille.

La caisse des bacs est en chêne, divisée par des cloisons *a* (fig. 17) en compartiments égaux *b* ne communiquant que par un canal *c* de passage ménagé dans chaque cloison au dessus de la grille *d* sur la largeur de celle-ci, et sur une hauteur de 80 millimètres ; le fond de ce canal est à 150 mil-

limètres au dessus de la grille. Chaque compartiment contient avec une grille *d*, un piston qui lui est propre et des tampons à leviers *e* servant à faire écouler de temps en temps les matières qui ont traversé *d* et que des rigoles *h* conduisent à des bassins de dépôt *i*. Les grilles *d*, longues de 72 centimètres et larges de 50, sont horizontales et placées à des niveaux différents, chacune d'elles étant à 4 centimètres au dessous de la précédente ; elles sont, suivant les diverses sortes de grenailles, en tôle d'acier perforée pour les grains de 30 à 8 millimètres, en fil de laiton pour les grains de 8 à $1^{mm},5$. et l'eau nécessaire est amenée dans le premier compartiment, un peu au dessus du piston, par un tuyau convenablement disposé.

La paroi extérieure de la caisse opposée à la table de chargement *t*, présente un canal de passage pareil à celui des cloisons ; il sert à emmener les stériles et l'eau qui passe avec eux en entraînant des parcelles fines de minerai. Cette eau et le stérile arrivent sur une tôle perforée inclinée *l* où le stérile roule et tombe dans les wagons tandis que l'eau et les parcelles en suspension la traversent et s'en vont par le canal *m* dans des bassins de dépôt *p*.

Des tuyaux *s* débouchant au milieu de la grille et faisant une légère saillie sur la paroi antérieure de la caisse, servent à enlever les sortes de grenailles séparées sur chaque crible ; ils sont munis, sur le devant, d'une trappe qui permet de régler ou d'arrêter l'écoulement des différentes sortes de minerais, que l'on reçoit dans des caisses.

2° Traitement des sables et des boues

Conditionnement des sables et des boues d'après leur équivalence. — On appelle *particules équivalentes*, celles qui, tombant dans l'eau, arrivent au fond avec la même vitesse ; si elles ont des densités différentes, le diamètre des parcelles les plus denses est plus petit que celui des parcelles moins denses, et si on compare les volumes de grains équivalents, les plus denses sont toujours plus petits que ceux qui sont plus légers.

Pour établir le sortissage par équivalence des sables et des boues (ces dernières comprenant toutes les parcelles de diamètre inférieur à $1^{mm},5$), deux méthodes sont principalement usitées :

Dans l'une on abandonne les parcelles minérales à l'action d'un courant d'eau horizontal et de vitesse décroissante ; les plus denses se déposent les premières, les moins denses les dernières ; on fait alors arriver un courant vertical, ascendant et réglable, d'eau pure sur les sortes ainsi obtenues.

Dans la seconde méthode, on fait le sortissage dans le courant horizontal seul, sans le secours du courant ascendant. Du reste comme courant horizontal on utilise tout d'abord, aussi bien dans l'une que dans l'autre méthode, le courant d'eau des troubles qui contient déjà des parcelles minérales provenant des opérations précédentes. Examinons rapidement ces deux procédés :

Appareils destinés au classement des sables et à la séparation simultanée des boues. — Ces appareils sont formés d'un système de caisses en nombre égal à celui des sortes à établir parmi les sables; ces caisses ont la forme de pyramides quadrangulaires renversées la base en haut, reliées les unes aux autres et disposées par ordre de dimensions croissantes. Chacune d'elles porte à son fond une petite ouverture d'évacuation, à débit réglable à l'aide d'une trappe; un tuyau plongeant dans la caisse presque jusqu'au sommet de la pyramide, amène de l'eau qui exerce sa pression sur le fond, lequel n'est percé que d'un petit orifice d'écoulement, et détermine la formation d'un courant vertical ascendant dont l'intensité peut être réglée à volonté par un dispositif spécial adapté au tuyau. Au fond des caisses, les orifices d'écoulement donnent issue aux sables qui sont conduits par des rigoles aux appareils destinés à continuer leur préparation (cribles à sables ou tables à secousses).

Les troubles entrent dans la première caisse par un distributeur et donnent lieu à une première sorte de sables et à un refus de boues; celui-ci passe,avec l'eau qui les entraîne, dans la deuxième caisse dont les dimensions sont plus grandes que

celles de la première, et ainsi de suite. Les boues qui ont franchi toute la série des caisses s'écoulent, en sortant de la dernière, par une rigole qui les conduit aux appareils classeurs de boues. En augmentant l'afflux de l'eau sous pression et en diminuant l'orifice d'écoulement des caisses, ou inversement, on règle l'appareil de manière à obtenir, suivant les besoins, des sortes plus ou moins fines de sables et de refus de boues.

L'angle d'inclinaison des parois des caisses ne doit pas être inférieur à 50 degrés. Sur des parois moins inclinées les sables se déposeraient en masses assez importantes pour provoquer une obstruction des orifices d'écoulement et troubler le fonctionnement régulier de l'appareil.

Appareils destinés au classement des boues. — Le classement des boues, d'après leur équivalence, se fait exclusivement dans un courant d'eau horizontal et de vitesse graduellement décroissante en se servant soit de rigoles, soit de caisses.

Les rigoles ne sont employées que dans les établissements qui ne fonctionnent pas d'une façon continue ; ce sont des boîtes rectangulaires, disposées horizontalement sur le sol de l'atelier, reliées les unes aux autres, et dont la surface va progressivement en augmentant. Les troubles et les boues qui ont passé par dessus les bacs à sables, s'écoulent dans les rigoles, et y prennent une vitesse de plus en plus faible laissant déposer sur leur route, d'abord les parcelles les plus grosses, puis enfin les plus fines. Des cloisons transversales divisent les caisses en compartiments dont la longueur augmente avec la finesse des boues et qui sont en général au nombre de trois.

Pour enlever les boues des rigoles afin d'achever leur préparation on interrompt le courant des troubles, ou bien on le dirige dans une seconde rigole qui fonctionne alternativement avec la première.

Les caisses à boues consistent, comme celles à sables, en une succession de caisses ayant la forme de pyramides quadrangulaires reposant sur leur sommet, mais elles sont notablement plus grandes que pour les appareils à sables,

car pour obtenir le dépôt de parcelles aussi fines que celles qui sont contenues dans les troubles, il est nécessaire d'avoir des compartiments plus longs, que le courant horizontal des troubles doit parcourir avec une vitesse beaucoup plus faible. Les troubles sont amenés par un distributeur dans la première caisse et, quand ils sortent de la dernière, c'est de l'eau presque claire qui s'échappe par une rigole de décharge ; les boues classées s'écoulent par des ajutages disposés au fond des caisses, tout comme dans les appareils à sables et un dispositif convenable permet de leur donner une consistance appropriée en vue de la suite de la préparation sur les tables où on les dirige pour en terminer la séparation.

Classement en volume des sortes de sables et de boues équivalents. — Nous avons dit que dans le classement par équivalence des sables et des boues les parcelles qui ont à peu près le même poids absolu se réunissent dans une même sorte qui, par conséquent, renferme des parcelles denses à l'état de grains fins et les parcelles les moins denses (stériles, matières inertes) à l'état de gros grains. Il en résulte que le classement de volume des parcelles d'une même sorte de sables ou de boues équivalents doit entraîner une séparation par ordre de densité, c'est-à-dire en minerais riches et en stérile, autrement dit en *schlichs* et en *refus*. Mais la séparation ne peut être rigoureuse qu'autant que n'interviennent pas, et c'est toujours le contraire qui arrive, des parcelles encore incomplètement désagrégées et composées d'éléments de densités différentes ; si donc on se propose de produire des schlichs riches, et des stériles bien appauvris, il devient indispensable d'établir, entre ces produits finis, un produit mixte qui sera soumis à un nouveau travail de broyage, de classement et de séparation.

Quand il s'agit de séparer les parcelles minérales classées par équivalence, ce qui paraît le plus simple, à priori, serait d'effectuer un criblage après lequel les grains les plus fins donneraient les schlichs, et les plus gros des produits mixtes et des stériles. Il est cependant impossible de procéder ainsi, parce qu'on ne saurait trouver des cribles assez fins, et

possédant en même temps une durée suffisante ; cette impossibilité conduit à employer d'autres procédés dont voici les plus usités :

Dans un cas, le mélange minéral classé par équivalence, est amené sur une grille recouverte d'une couche de grenailles et soumis à l'action d'un courant d'eau vertical, oscillant sur une faible hauteur, en d'autres termes il est classé dans des *bacs à piston* et, par un dispositif convenable, les parcelles fines sont amenées à filtrer à travers la couche de grenailles qui recouvre la grille, tandis que les grains plus gros restent au-dessus de cette couche.

Dans l'autre cas, le mélange est soumis sur une surface légèrement inclinée, une *table,* à l'action d'une couche d'eau très mince qui s'écoule avec des vitesses variables aux différents niveaux de la nappe liquide. Il en résulte que les diverses parcelles subissent des poussées différentes suivant leurs diamètres ; les plus fines roulent plus lentement, les plus grosses roulent plus vite et sont finalement rejetées hors de la table.

La séparation des sables équivalents se fait par les deux procédés : bacs à piston, et tables ; la séparation des boues équivalentes ne se fait qu'à l'aide de tables.

Appareils destinés au classement des sortes équivalentes de sables. — *Bacs à piston pour sables ou bacs à sole filtrante.* — Ces bacs sont formés d'une caisse divisée par des cloisons *a* (fig. 18) en 4 compartiments égaux *b* dont chacun comprend une grille fixe *c* et un piston placé à côté d'elle et offrant à peu près la même surface ; les dimensions des grilles des divers bacs sont les mêmes, et leur largeur doit être assez faible (42 centimètres) pour éviter les irrégularités dans le courant d'eau ; elles sont faites en toile métallique de fil de laiton dont les mailles varient de 2^{mm} à $0^{mm},5$ suivant la sorte de sable à traiter, et pour leur donner plus de rigidité on les fait reposer sur une armature en toile de laiton dont les mailles ont 8 millimètres. Les 4 grilles communiquent entre elles par des orifices *d* pratiqués dans les cloisons, et elles sont disposées à des hauteurs différentes chacune à 20 millimètres au-dessous de la précédente.

A la surface de chaque grille est placée une couche de grenailles *f* dont les grains sont plus gros que ses mailles et dont le poids spécifique est sensiblement égal à celui du produit que doit fournir la grille considérée ; l'épaisseur de cette couche dépend de la richesse du produit à classer, plus il est pauvre plus elle doit être épaisse ; il suffit en général d'une hauteur de grenailles comprise entre 50 et 75 millimètres.

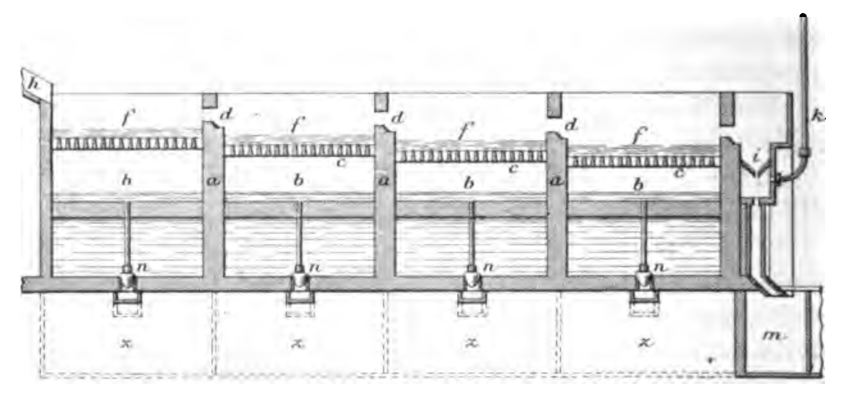


Fig. 18.

A l'entrée de l'appareil, l'eau arrive par un tuyau et une rigole de distribution *h*, à l'autre extrémité une petite caisse *i* munie de son tuyau *k* qui amène de l'eau sous pression, reçoit les refus, les débarrasse de quelques boues qui se produisent inévitablement par le frottement des grains de sable les uns contre les autres, et les conduit dans un bassin *m*.

Le mouvement des pistons doit être réglé de manière telle que leur mouvement de descente soulève non seulement les grains les plus lourds du produit à classer, mais aussi ceux du lit de grenailles ; dans cette ascension simultanée des grenailles et du minerai à classer, les grains fins de ce dernier, les *schlichs de sables,* qui reposent sur les grenailles, ne dépassent que peu ces dernières, car ils en sont empêchés par les couches de produits mixtes et de stériles qui les surmontent. Au contraire, pendant le mouvement ascendant du

piston, qui détermine un courant descendant de l'eau, les grenailles et les grains de minerai qui les surmontent, retombent librement ; il en résulte que les grains de minerai, plus fins que les grenailles, les dépassent et filtrent entre elles. Après un certain nombre de coups de piston, les grains de minerai les plus lourds ont peu à peu traversé le lit de grenailles et sont arrivés jusqu'à la grille, de laquelle ils tombent dans la caisse placée au-dessous ; des tampons à levier *n* permettent de les évacuer dans des bassins de dépôt *z*.

Le nombre des grilles consécutives d'un bac à sable se détermine d'après la différence de poids spécifique et le nombre des produits finis que l'on doit séparer dans un sable à classer. Les bacs à piston sont les seuls appareils qui conviennent à un traitement continu, et pour cette raison ils tendent de plus en plus à remplacer les suivants dans les installations récentes les plus importantes.

Tables à sables. — Les plus employées sont les tables à secousses et les tables circulaires à surface conique.

1° *Table à secousses pour sables.* — Cette table *a* (fig. 19) en bois, a 3m,35 de long, sur 95 centimètres de large ; elle est

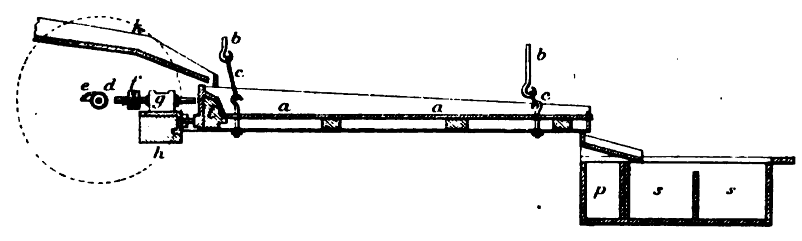


Fig. 19.

inclinée en avant, et suspendue à des crochets *b* par quatre anneaux *c* ; un arbre *d* muni d'une came *e* agit sur un percuteur *f* mobile dans un coussinet *g* et exerce une poussée en avant sur la table *a* qui, en raison de son mode de suspension, tend à revenir à sa position primitive, et vient heurter plus ou moins fort les tampons *h*. Les troubles à classer sont amenés à la table par une rigole *k* et un distri-

buteur *l*, et on laisse écouler les sables sur la table jusqu'à ce qu'ils se soient déposés sur toute sa surface ; on arrête alors la machine et le courant des troubles est dirigé sur une seconde table.

Les grosses sortes de sables exigent des secousses moins nombreuses et des oscillations moins amples que les sortes fines ; l'inclinaison de la table doit également être plus grande pour les sortes de la première espèce que pour celles de la seconde.

Quand les troubles ont une consistance convenable, que l'on a réalisé le nombre et l'amplitude nécessaires des secousses, ainsi que l'inclinaison la meilleure de la table, les parcelles qui se déposent les premières sont les plus fines et les plus denses ; les plus grosses, dont la densité est la plus faible, se déposent en dernier lieu, elles quittent enfin complètement la table et sont entraînées dans des collecteurs *s*, si elles contiennent encore des parcelles minérales, ou dans des rigoles *p* si ce sont des stériles.

La table à secousses ne permet pas une séparation rigoureuse entre les grains pauvres et les grains riches du sable, et la couche déposée présente plutôt un passage insensible, depuis les parties riches déposées à la tête jusqu'aux portions pauvres rassemblées au pied de la table. La couche déposée sur une table doit être fractionnée en 3 ou 4 parties riches, qui, la plupart du temps, seront traitées de nouveau sur la même table ou sur d'autres et soumises à des manipulations répétées en vue de leur séparation.

Les bacs à piston se prêtent mieux que les tables à secousses à un fonctionnement continu ; ils débitent beaucoup plus, entraînent moins de frais d'installation et exigent moins de force motrice ; d'un autre côté, les tables donnent par frottement moins de schlichs, et ceux-ci qui, dans les bacs, sont entraînés avec le stérile, restent sur les tables sans exiger un travail spécial, ce qui permet d'obtenir avec ces appareils des refus complètement appauvris. Les tables sont avantageuses pour les sortes fines et riches, mais quand il s'agit du traitement de sortes grosses, elles sont bien inférieures aux bacs.

2° *Table circulaire à surface conique pour sables.* — C'est une table en maçonnerie, dont le contour est limité par une muraille également en maçonnerie, le tout revêtu de ciment ; la muraille est percée d'ouvertures qui permettent à l'eau de s'écouler dans des rigoles, et qui peuvent être fermées par des tampons de bois superposés, à partir du fond ; on s'arrange de telle manière que l'écoulement se fasse toujours par la partie supérieure de la ceinture liquide qui entoure la table. Le diamètre d'une table circulaire à sables est de 4^{m},50 à 5 mètres et l'inclinaison de la surface conique est de 10 degrés pour les sortes grosses, de 8 degrés pour les fines ; des balais et des toiles portés par des bras suspendus à un axe vertical, tournent à la surface de la table en faisant 12 à 15 tours par minute.

Les troubles, amenés par une rigole, tombent sur la surface conique fixe, par l'intermédiaire d'une trémie rotative ; les systèmes de balais et de toiles égalisent la couche répandue sur la table, leur mode de suspension étant tel qu'ils frottent faiblement sur le lit de sables, et qu'à mesure que l'épaisseur de celui-ci augmente, on peut les relever progressivement à l'aide de poulies. Les particules les plus fines et les plus denses d'une sorte de sables équivalents, sont celles qui se déposent les premières à la région supérieure de la surface conique de la table ; viennent successivement ensuite les parcelles les plus grosses et les moins denses. Une portion des refus s'écoule en général pendant la marche avec l'eau en excès, mais ils restent, pour la plus grande partie, au pied de la table d'où on les enlève avec une pelle.

Les tables circulaires sont à recommander particulièrement quand il s'agit de traiter des sables gros, mais pauvres, qui, dès la première opération, donnent des quantités importantes de refus faciles à recueillir.

Appareils destinés au classement des boues équivalentes. — Nous avons déjà dit que la méthode la plus avantageuse et la plus usitée consiste à soumettre les boues sur une surface peu inclinée, une table, à l'action d'un courant d'eau de faible épaisseur ; les tables pour sables

ne peuvent être utilisées, car elles ne peuvent jamais offrir au courant très faible et de peu d'épaisseur nécessaire pour séparer les boues, la surface lisse et régulière qui est absolument nécessaire pour la réussite du procédé. Les appareils à fonctionnement continu les plus employés sont, les tables circulaires rotatives, et les tables fixes.

1° *Tables circulaires rotatives pour boues.* — Elles sont établies avec une surface conique, concave ou convexe, d'où leurs noms de *tables à cuvette* et de *tables coniques*; les premières n'ont qu'un emploi très limité, on les combine parfois avec des tables convexes pour obtenir des appareils doués d'une plus grande puissance de débit.

Une table convexe (fig. 20) est formée d'un plancher conique en bois *a* reposant à l'aide de chevrons *b* sur un plateau de fonte *c* fixé lui-même par son moyeu sur un axe vertical *f* qui lui communique son mouvement de rotation; le diamètre de la table ne dépasse pas 5 mètres à 5^m,50, et l'inclinaison de la surface conique dépend des sortes de boues à séparer, les grosses exigeant plus d'inclinaison que les fines. On se tient dans la généralité des cas en donnant aux tables une inclinaison de 1/10 pour les premières, de 1/12 pour les secondes; la durée d'une révolution de la table est de 3 à 4 minutes.

Autour de la surface tournante *a* repose une nochère fixe *l*, séparée par des cloisons transversales *m* en autant de sections qu'il y a de produits à établir; ces sections comprennent des arcs qui correspondent aux portions de la surface de la table affectées aux différents produits, et chacune d'elles possède un orifice propre d'évacuation *p* relié aux bassins de départ *n n'*, ou à la rigole de refus *o* pour la section qui correspond aux stériles.

Des tringles de suspension *g* portent un plateau de distribution fixe *r* qui reçoit les troubles par la rigole *s* et qui présente des divisions *r'*, *r''* servant à répandre, l'une les troubles, et l'autre l'eau de lavage. Immédiatement au dessus de la surface de la table sont disposés une rigole *t* à position variable qui sert également au lavage et un tuyau perforé *u* destiné à éliminer les schlichs en les arrosant.

La portion de surface affectée à la distribution des troubles, et par conséquent à l'élimination des stériles, constitue un secteur comprenant environ les 3/8 de la table ; le secteur affecté

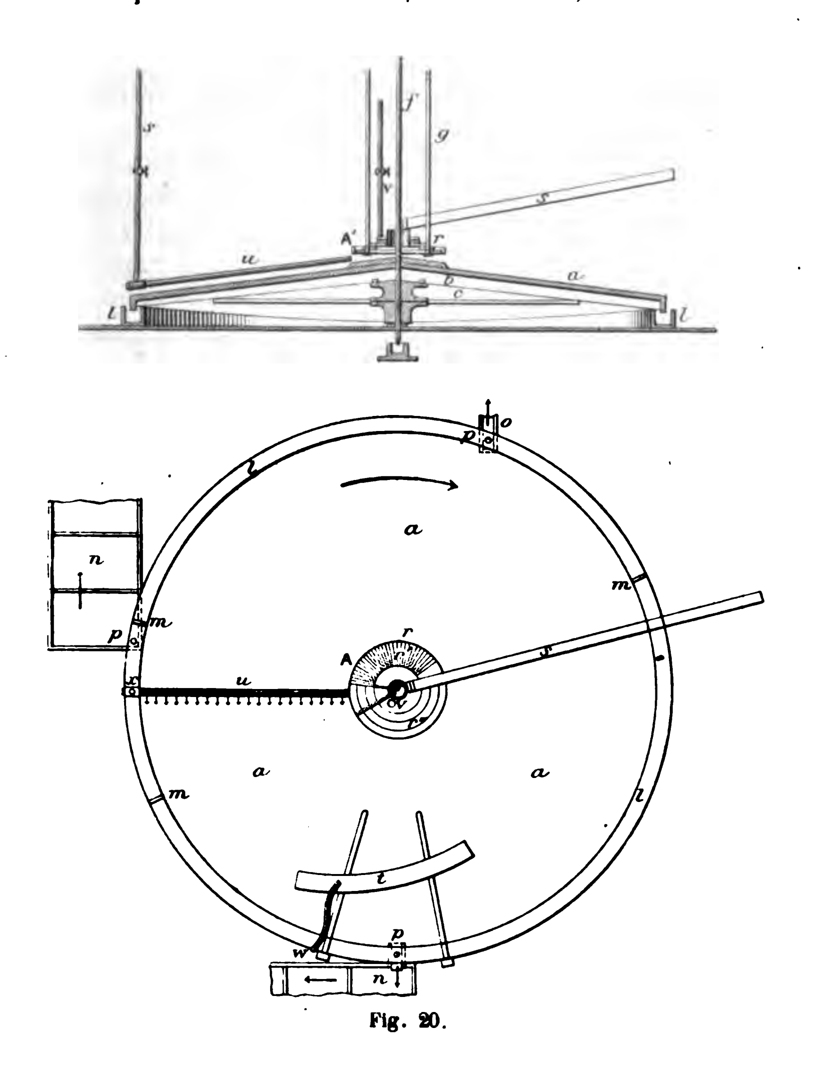


Fig. 20.

au lavage et à l'établissement des produits mixtes, en comprend les 4/8 et l'élimination des schlichs par arrosage se fait sur 1/8 de la surface. Ces délimitations sont déterminées d'ailleurs par les secteurs correspondants du distributeur *r*, si

bien qu'une modification de ces derniers entraîne un changement correspondant, dans l'utilisation de la surface de la table.

Enfin, un premier tuyau *v* amène de l'eau pure en *r*"; un second *w* conduit celle qui est destinée à la rigole de lavage *t* ; un troisième *x, s* alimente le tuyau perforé *u* et ces trois conduits sont munis de robinets destinés à régler l'arrivée du liquide.

La séparation des sortes de boues équivalentes a lieu suivant le principe de la différence de vitesse du courant aux différents points de sa hauteur ; par conséquent la vitesse la plus grande est celle des stériles qui sont légers et gros, tandis que les parcelles de minerai, plus fines et plus denses, ont une vitesse moindre. En conséquence, les refus franchissent les premiers la surface de la table, et recueillis par la section correspondante de la rigole des produits, ils sont réunis au courant des stériles ; viennent ensuite les produits mixtes, qui, par l'intermédiaire de la section correspondante de la nochère circulaire, sont conduits à leur bassin de précipitation *n*, tandis que les schlichs, dont le mouvement à la surface de la table est très lent, n'occupent guère que le tiers supérieur de cette surface. Quand par suite du mouvement de rotation de la surface conique, ils arrivent au voisinage du tuyau perforé *u*, ils sont entraînés par l'eau, conduits au compartiment des schlichs de la nochère, et de là au bassin *n'*, où ils sont relevés comme produits finis. Les produits mixtes sont soumis à un nouveau traitement, sur une table rotative.

La séparation des boues est d'autant plus rapide et plus complète que la surface de la table est plus lisse et plus régulière ; dans les appareils récents on construit cette surface tantôt en fonte tournée, tantôt en ciment poli reposant sur une table de fonte ; pour être régulières, les surfaces de fonte doivent être tournées d'une seule pièce, ce qui les rend très coûteuses, aussi on leur préfère en général les surfaces de ciment qui ne coûtent pas plus cher que les surfaces de bois.

2° *Table fixe circulaire de Linkenbach.* — Dans l'appareil dont il vient d'être question, la surface de la table est mobile et les organes de distribution, de lavage et d'expulsion des produits sont fixes ; c'est le contraire qui a lieu dans les

tables de Linkenbach. Comme la séparation des sortes équivalentes de boues ne peut s'effectuer que dans une couche de troubles très mince et très régulière, on comprend qu'une surface lisse qui ne sera pas soumise au plus petit ébranlement venant du mouvement du mécanisme, se prêtera mieux à la séparation qu'une table exposée, comme le sont toujours les tables rotatives, à recevoir des oscillations ; d'autre part comme les tables fixes peuvent être construites d'une façon à la fois plus durable et plus économique, elles tendent à prévaloir sur les autres appareils destinés à la séparation des boues.

La surface de ces tables est convexe, conique, et consiste en une couche de ciment de 8 millimètres d'épaisseur, lissée et polie avant sa prise, reposant sur un massif de maçonnerie ou de fer ; les organes de distribution, de lavage et d'expulsion sont montés sur un arbre vertical passant au centre de la table et qui leur communique un mouvement de rotation. Le travail de séparation a lieu comme dans les tables rotatives, la distribution des troubles se faisant encore sur les 3/8 de la surface, la séparation des produits mixtes sur 4/8, celle des schlichs sur 1/8, et ici encore il est facile d'apporter, suivant les besoins, des modifications à la manière d'utiliser la surface. La séparation s'opérant d'après les mêmes principes que sur les tables rotatives, il en résulte que les diamètres des tables fixes se déterminent de la même façon : celles qui sont destinées à traiter des troubles en grande quantité et en sortes fines, ont un diamètre plus grand que celles qui servent pour des sortes grosses et en quantité faible; l'inclinaison de la table varie aussi, de 1/9 pour les sortes les plus grosses, à 1/12 pour les sortes les plus fines.

Avec des tables rotatives, il n'est pas facile de dépasser le diamètre de 5^{m},50 sans en rendre la construction difficile et trop coûteuse ; aussi, en général, on est obligé d'amener les troubles à un degré de concentration en rapport avec le diamètre de la table, ce qui est défavorable parce que les troubles résultant de la concentration sont trop denses et que dans ces conditions, ils se prêtent mal au travail de séparation par l'eau qui ne peut exercer complètement son action

sur les différentes parcelles des boues. Cet inconvénient n'existe pas avec les tables fixes auxquelles on donne les diamètres plus grands, 6 mètres pour les sortes grosses, 8 pour les fines, et les troubles sont immédiatement dirigés, sans traitement préalable, sur une table de diamètre approprié. Comme on peut faire varier dans de larges limites les dimensions du distributeur pour les troubles et pour l'eau de lavage, il est facile de régler l'opération quand il y de grandes variations dans la quantité des troubles qui peuvent être amenés à une même table.

DEUXIÈME SECTION. — TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DES MINERAIS PRÉPARÉS

Le traitement métallurgique est une opération chimique qui a pour but d'extraire le métal de la combinaison, plus ou moins complexe, qui constitue son minerai et les méthodes que l'on emploie varient avec la nature des métaux et des minerais. Nous indiquerons les principales d'entre elles en ce qu'elles ont de général, laissant de côté les modifications de détails plus ou moins importantes qui conviennent à chaque métal en particulier.

Eu égard aux agents que l'on fait intervenir, nous considérerons quatre procédés généraux d'extraction des métaux :

Métallurgie des métaux natifs ;

Métallurgie fondée sur l'emploi des réducteurs non métalliques ;

Métallurgie fondée sur l'emploi des réducteurs métalliques ;

Métallurgie fondée sur l'emploi de l'énergie électrique.

Métallurgie des métaux natifs.

Ces métaux sont en petit nombre : En premier lieu, l'*or* qui se rencontre de deux manières principales : d'abord dans

le quartz où il semble s'être déposé en même temps que lui dans des filons d'âge quelquefois assez récent qui traversent des micaschistes, des granites, des porphyres, des serpentines, etc. ; il est à l'état de grains, de filaments, de dendrites, de lamelles, ou de particules souvent invisibles ; il renferme fréquemment des quantités variables d'argent, et mélangés au quartz et à l'or, se rencontrent des sulfures plus ou moins aurifères, au premier rang desquels il faut noter la pyrite de fer que l'on trouve dans tous les districts aurifères et qui semble former un élément essentiel du remplissage filonien.

L'or fait aussi partie d'alluvions anciennes provenant de la destruction de filons ou de roches quartzeuses aurifères, dont les plus importantes sont celles de Sibérie, de Californie, de l'Amérique du Nord, de l'Australie, etc. Le métal est sous la forme de paillettes, de grains très petits, quelquefois de pépites à angles arrondis.

2° Le *platine* qu'on rencontre très rarement en cristaux cubiques ou octaédriques, gris d'étain, dans les sables de l'Oural, du Brésil, de la Colombie, de Bornéo, de l'Australie ; il contient ordinairement soit du fer, soit les autres métaux (*iridium, rhodium, ruthénium, palladium, osmium*) dits de la mine de Platine.

3° L'*argent* qui se présente en cristaux, filaments, pépites ou lamelles ; le plus souvent il est en fils ou filaments, plus ou moins minces, plus ou moins enroulés, ou en lamelles minces groupées en dendrites réparties dans les filons qui renferment les minerais sulfurés argentifères.

4° Le *cuivre* qui se rencontre fréquemment au Chili, en Australie, dans l'Oural, en Amérique, principalement aux environs du Lac Supérieur ; il est en masses filiformes, laminaires ou dendritiques, tantôt en cristaux plus ou moins nets, tantôt en grains plus ou moins fins, constituant un sable métallique qui, une fois débarrassé des impuretés qui lui sont mélangées, forme les *corocoros* du commerce qui proviennent surtout de Bolivie ; quelquefois enfin en masses considérables pesant jusqu'à 400 tonnes, que l'on a rencontrées aux environs du Lac Supérieur.

5° Le *mercure* qui accompagne le cinabre en gouttelettes adhérentes au minerai.

6° Le *bismuth* qui se trouve en masses lamelleuses ou granuleuses, parfois en ramifications dendritiques dans les mines de Cornouailles ainsi que dans certains filons cobaltifères et argentifères de Saxe.

7° L'*antimoine*, en masses lamellaires ou grenues, se rencontre dans le Hartz, à Bornéo, à Allemont dans l'Isère, etc.

Dans la plupart des cas, ces métaux natifs sont en petites quantités, réparties au milieu d'autres minerais du même métal ; cependant on en rencontre parfois des masses considérables telles que les cuivres du Lac Supérieur ; telles que les blocs d'argent pesant 697, 360, 253, 226 kilogrammes que l'on a trouvés dans diverses mines (le plus gros bloc d'argent natif qui ait jamais été rencontré l'a été il y a deux ans, dans les mines de Smuggler, à Aspen, aux Etats-Unis ; il pesait 1650 kilog. et il fallut, pour l'amener au jour, un travail et des efforts considérables ; il laisse bien loin derrière lui tous ceux qui avaient été découverts auparavant) ; telles enfin que certains morceaux de bismuth ; il n'y a qu'à fondre ces masses pour obtenir immédiatement du métal brut. Quand le métal natif est disséminé au milieu des autres minerais en parcelles plus ou moins fines, comme il arrive pour la plus grande partie de l'argent, du mercure, de l'antimoine, on les traite en même temps que ces minerais et comme eux. En pratique, la métallurgie des métaux natifs se réduit à celle de l'or, dont le principe consiste à mettre les sables d'alluvion, ou les quartz préalablement broyés, en contact avec de l'eau et du mercure ; ce dernier dissout l'or en formant des amalgames qui, distillés, laissent le métal précieux brut. Les détails de ces opérations qui sont particulières à l'or, n'appartiennent pas aux questions de métallugie générale.

Métallurgie fondée sur l'emploi des réducteurs non métalliques.

En pratique ces réducteurs se réduisent à deux : le charbon et l'oxyde de carbone, auxquels on peut joindre l'hydro-

gène qui provient de l'action exercée sur le charbon à température élevée, par l'eau dont les combustibles industriellement employés sont toujours plus ou moins imprégnés.

I. MINERAIS OXYDÉS ET HYDROGÈNE. — Un oxyde est, on le sait, d'autant plus facile à réduire par l'hydrogène qu'il est formé avec un dégagement de chaleur moindre, et ce gaz réduit, au rouge sombre, tous les oxydes dont la formation dégage moins de $58^{cal},3$, chaleur de formation de la vapeur d'eau, aux températures peu élevées. Il est difficile du reste de préciser une limite, parce que l'état du métal réduit et celui de l'hydrogène ne sont pas comparables ; le métal étant solide et l'hydrogène gazeux, circonstance qui diminuerait probablement de 8 à 10 cal. la chaleur de formation de la vapeur d'eau, comptée à partir de l'hydrogène solide. D'autre part, suivant la température à laquelle la réduction s'effectue, le métal se sépare à des états qui ne sont jamais identiques et la chaleur de formation de l'oxyde varie, suivant qu'on la considère à partir du métal pris dans tel ou tel état d'agrégation, de sorte que l'équation :

$$MO_{sol} + H^2_{gaz} = H^2O_{gaz} + M_{sol} + Q_{cal.}$$

laisse toujours un certain doute sur la valeur de Q, chaleur dégagée par la réduction, et ne permet pas de déterminer rigoureusement quels sont les métaux pour lesquels cette quantité Q devient négative. La température vient jouer aussi dans la réaction un rôle considérable ; comme elle fait varier les chaleurs de formation des composés, aussi bien que leurs chaleurs spécifiques, il s'en suit que telle réaction qui absorberait de la chaleur à une température donnée peut devenir exothermique à une température différente.

D'une manière générale la réduction, dans des circonstances déterminées, sera d'autant plus facile que la valeur positive de Q sera plus grande. Les oxydes de cuivre (CuO : + 39,7 ; Cu^2O : + 43,8) de plomb (PbO : + 50,8) seront ramenés avec facilité à l'état métallique ; ceux de nickel (NiO : + 61,5) de cobalt (CoO : + 64,1) de cadmium (CdO : + 66,3) sont voisins de la limite à laquelle Q deviendrait

négatif et ne sont réduits qu'au rouge; le sesquioxyde de fer (Fe^2O^3 ; + 65,1 × 3) est ramené encore à l'état de métal. mais comme cela arrive fréquemment lorsque deux réactions inverses telles que la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène et l'oxydation du métal par la vapeur d'eau, mettent en jeu des quantités de chaleur de signe contraire mais petites, les deux réactions deviennent simultanément possibles dans un certain intervalle de températures; des équilibres se produisent dans lesquels les phénomènes de dissociation interviennent et jouent un rôle prépondérant, et suivant que les équilibres sont rompus de telle ou de telle manière, l'une des réactions inverses l'emporte sur l'autre et peut même être seule réalisée. C'est ainsi qu'à une température donnée, on peut réduire entièrement l'oxyde magnétique de fer dans un courant d'hydrogène, ou transformer au contraire le fer en oxyde magnétique dans un courant de vapeur d'eau. Si donc on soumet de l'oxyde de fer à l'action d'un courant d'hydrogène, on comprend que la réduction soit lente et incomplète quand le courant de gaz passant avec lenteur laisse la vapeur d'eau formée en contact avec le fer réduit sur lequel elle peut réagir; qu'elle soit totale au contraire, si dans les mêmes conditions, l'hydrogène passant avec rapidité, entraîne la vapeur d'eau à mesure qu'elle se forme, l'empêchant ainsi de réagir sur le métal mis en liberté.

Lorsque la chaleur de formation d'un oxyde dépasse très notablement celle de l'eau, la réduction de cet oxyde n'aura pas lieu aux températures relativement basses ; mais il pourra en être tout autrement à une température suffisamment élevée pour provoquer des variations notables dans les chaleurs de formation de l'oxyde et de la vapeur d'eau. C'est ainsi que l'alumine, sur laquelle l'hydrogène est sans action au rouge, se réduit quand après l'avoir placée dans un mince tube de chaux, on la chauffe au chalumeau oxhydrique dans un courant rapide de ce gaz.

II. Minerais oxydés et charbon. — Le charbon amorphe en se combinant à l'oxygène pour faire de l'acide carbonique,

dégage 97,6 cal. soit 48,8 par atome d'oxygène, ce sera donc un réducteur moins énergique que l'hydrogène. Nous remarquerons immédiatement en outre que si l'on écrit :

$$2MO_{sol} + C_{sol} = CO^2_{gaz} + 2M_{sol} + Q$$

le calcul de Q, fait de cette manière, ne tient pas compte du fait très important que le carbone est solide au premier membre, tandis que l'acide carbonique qui figure au second est un gaz ; la chaleur de formation de l'acide carbonique + 97,6 est évaluée à partir du carbone solide amorphe ; elle serait égale à 136 cal. au moins, si on la prenait à partir du carbone gazeux, et c'est ce nombre qu'il y aurait lieu de faire intervenir dans l'équation thermique qui donne la valeur de Q.

Si en effet, nous considérons un oxyde tel que celui du plomb, par exemple, l'équation :

$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb + [97,6 - 2.50,8].$$

donne pour la valeur de Q, différence entre les deux nombres de la parenthèse, la quantité négative -4 ; cependant la réduction de l'oxyde de plomb par le charbon se fait à température peu élevée. Avec l'oxyde de zinc on aurait :

$$2ZnO + C = CO^2 + Zn - 72 \text{ (1)}$$

la formation d'oxyde de carbone donnerait :

$$ZnO + C = CO + Zn - 55,4 \text{ (2)}$$

et l'on sait d'autre part que la réduction de l'oxyde de zinc a lieu par le charbon, à température élevée il est vrai, en donnant un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : il y aurait donc désaccord entre les résultats expérimentaux et les indications théoriques, ce qui condamnerait ces dernières.

Or, si nous considérons, qu'aux températures auxquelles les réductions s'effectuent, le carbone commence à perdre son état de condensation exceptionnel, à se dépolymériser de

(1) — : — 72 = 97,6 — 2.84,8.
(2) — : — 55,4 = 27,4 — 84,8.

manière à posséder une tension de vapeur, si faible d'ailleurs qu'on la suppose, nous voyons que lorsque cette vapeur de carbone se combinera avec l'oxygène, elle dégagera non plus 97cal.,6, mais environ 136 calories, pour faire de l'acide carbonique; non plus 29,4 mais environ 68 calories pour faire de l'oxyde de carbone, la chaleur de dépolymérisation d'un atome de carbone solide qui devient gazeux étant d'environ 39 calories au moins; dans ces circonstances nous devons écrire :

$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb + 34,4 \quad (^1)$$

et la réaction étant exothermique, le désaccord disparaît. Il n'en est plus de même pour l'oxyde de zinc et la réaction :

$$ZnO + C = CO + 2Zn - 16,8 \quad (^2)$$

demeure endothermique, même en envisageant le carbone gazeux ; on ne peut expliquer dans ce cas, par la valeur positive de Q la réduction de l'oxyde, mais comme elle ne se produit qu'au rouge vif, qu'à cette température les chaleurs de formation des corps mis en présence ont subi des modifications importantes qui n'ont pas été mesurées, l'équation que nous avons écrite ne correspond pas aux circonstances dans lesquelles la réduction s'effectue, et la vérité est que nous ignorons quelle est dans ces conditions la valeur de Q; nous ne pouvons donc tirer aucune conclusion quant à l'accord ou au désaccord qu'il peut y avoir entre les indications théoriques et les faits expérimentaux.

Lors de l'action du charbon sur un oxyde, à température plus ou moins élevée, nous voyons donc que le rôle de la chaleur est double ; en premier lieu, elle fournit l'énergie nécessaire à la dépolymérisation du carbone et ramènera la réaction à ce qu'elle serait entre l'oxyde solide et le carbone gazeux ; car si faible que soit à la température considérée, la tension de transformation du carbone, la vapeur qui se combine à l'oxygène sera régénérée sans cesse, pour que l'équilibre de transformation se rétablisse à mesure qu'il se trouve

(1) — : + 34,4 = 136 — 2.50,8.
(2) — : — 16,8 = 68 — 84,8.

rompu par la combinaison chimique, et ce seront toujours des quantités nouvelles de carbone gazeux qui agiront sur l'oxyde pour en opérer la réduction. En second lieu, la chaleur élève la température à un degré tel, que par suite des variations qu'éprouvent les chaleurs spécifiques ainsi que la chaleur de formation des corps mis en présence, la réaction qui absorbe de la chaleur à la température ordinaire, deviendra exothermique et réalisable aux températures élevées.

Il est maintenant un second point à considérer qui va nous permettre de montrer que dans un grand nombre de cas, les réductions par le charbon ne sont qu'apparentes et sont en réalité opérées par l'oxyde de carbone.

En effet, à moins de précautions particulières prises pour éviter qu'il ne reste dans les matières mises en présence des traces d'air ou d'eau, ces deux corps donneront lieu à la formation d'oxyde de carbone, l'oxygène au rouge sombre, la vapeur d'eau à température plus élevée, et l'oxyde de carbone qui, en se changeant en acide carbonique, dégage 68,3 cal. aux températures peu élevées, se conduira vis-à-vis les oxydes comme un réducteur un peu plus énergique que l'hydrogène et deviendra acide carbonique en isolant une quantité correspondante de métal. Mais l'acide carbonique ainsi formé va se trouver au rouge en présence d'un excès de charbon qui le ramènera à l'état d'oxyde de carbone ; la réaction qui donne ce gaz :

$$CO^2 + C = 2CO - 38{,}8$$ [1]

est endothermique il est vrai, mais pour que la transformation ait lieu il suffit que la température atteigne le degré auquel commence la dissociation de l'acide carbonique en oxygène et oxyde de carbone ; l'oxygène libre brûlera immédiatement, en effet, une quantité correspondante de charbon pour faire de l'oxyde de carbone et comme cette disparition de l'oxygène, qui était nécessaire au maintien de l'équilibre de dissociation de l'acide carbonique, détruit cet équilibre, une nouvelle portion d'acide carbonique se dissociera sans cesse à mesure que l'oxygène mis en liberté par la dissociation se recombinera

(1) — : — 38,8 = 2.29,4 — 97,6.

au charbon, si bien que tout l'acide carbonique formé se transformera en un volume d'oxyde de carbone double de celui qui existait tout d'abord. Cet oxyde de carbone, en réduisant de l'oxyde, se changera de nouveau en acide carbonique qui, au contact du charbon, donnera un volume d'oxyde de carbone double du sien et ainsi de suite, de sorte que les volumes d'oxyde de carbone allant en croissant proportionnellement aux puissances successives de 2, on se trouvera bien vite en présence de quantités considérables de ce gaz, si petit qu'on en suppose d'ailleurs le volume initial provenant de l'action du carbone sur des traces d'air ou de vapeur d'eau. L'oxyde de carbone ainsi engendré pourra fréquemment donner lieu à des réductions que ne produirait pas le carbone seul à la température à laquelle l'opération s'effectue ; c'est ainsi que le sesquioxyde de fer par exemple, pour lequel, à température peu élevée, la réaction :

$$2\,Fe^2O^3 + 3\,C = 3\,CO^2 + 4\,Fe - 93{,}2 \quad (1)$$

est endothermique est réduit par l'oxyde de carbone qui donne :

$$Fe^2O^3 + 3\,CO = 3\,CO^2 + 2\,Fe + 11{,}6 \quad (2)$$

à température assez basse pour ne pas occasionner un commencement de dépolymérisation du carbone.

En définitive, l'action du carbone sur un oxyde est plus complexe qu'elle ne le paraît au premier abord, et elle ne peut guère être séparée de celle de l'oxyde de carbone qui l'accompagne toujours. Quand la température est peu élevée, c'est ordinairement l'oxyde de carbone seul qui agit, oxyde de carbone dû à la présence de traces d'air ou d'humidité, et dont le volume initial, qui peut être très faible, se multiplie indéfiniment par le mécanisme qui a été précédemment expliqué : tel est le cas de l'oxyde de plomb dont la réduction, à la température la plus basse à laquelle on l'observe, doit être attribuée à l'oxyde de carbone et non au charbon.

Quand la température est suffisamment élevée pour atteindre le point auquel la vaporisation du carbone commence, il

(1) — : — 93,2 — 3. 97,6 — 2. 193.
(2) — : + 11,6 — 3. 97,6 — 193 — 3. 29,4.

y a lieu d'envisager à la fois l'action de ce carbone dépolymérisé sur les oxydes, et celle qu'exerce de son côté l'oxyde de carbone formé ; cette dernière peut devenir illusoire lorsqu'on est en présence de métaux qui, comme le zinc, le fer, le manganèse, etc., sont susceptibles de décomposer l'acide carbonique en régénérant de l'oxyde de carbone et l'oxyde duquel on est parti, car alors, les deux réactions inverses devenant possibles à la fois, il en résulte des phénomènes d'équilibre ; c'est ainsi que pour la réduction de l'oxyde de fer, sir Lothian Bell a montré qu'au rouge sombre un mélange de 40 parties d'oxyde de carbone avec 60 d'acide carbonique est sans action oxydante sur le fer, et sans action réductrice sur l'oxyde ; qu'il en est de même au rouge vif du mélange qui contient 68 d'oxyde de carbone pour 32 d'acide carbonique et au rouge blanc de celui qui est formé par 90 centièmes du premier gaz et 10 du dernier. L'action de la vapeur de carbone, elle, s'exerçant en général en présence d'un excès de charbon et à haute température ne donnera lieu qu'à la production d'oxyde de carbone ; plus la température sera élevée, plus la dépolymérisation du carbone condensé sera facile et rapide, ce qui explique la facilité avec laquelle M. Moissan a pu préparer au four électrique, à des températures comprises entre 2000° et 3500° et en quelques minutes, des culots fondus de métaux tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, le titane, dont les oxydes ne se laissaient réduire par le charbon, à des températures moins élevées, qu'avec une difficulté extrême, ou de matières telles que l'uranium, le vanadium, le zirconium, l'aluminium dont les oxydes étaient regardés comme irréductibles par le charbon. M. Moissan a montré même que le charbon ne réduit pas l'alumine à la haute température du four électrique ; pour que cet oxyde perde son oxygène, il faut que ses vapeurs soient mélangées à celle du carbone à une température très élevée.

Il peut arriver enfin, que les équations de réaction établies en partant du carbone soit condensé, soit dépolymérisé, ou bien en envisageant la réduction par l'oxyde de carbone donnent toujours lieu à des valeurs négatives de Q, alors que la réaction s'effectue cependant à haute température ; tel est le cas de l'oxyde de zinc pour lesquels on aurait :

$$ZnO + C_{sol} = CO + Zn - 55{,}4 \text{ (1)}$$
$$\text{ou : } ZnO + C_{gaz} = CO + Zn - 16{,}8 \text{ (2)}$$
$$\text{ou : } ZnO + CO = CO^2 + Zn - 16{,}6 \text{ (3)}$$

Il convient de ne pas oublier ici que ces équations ne sont pas applicables à la prévision des phénomènes, qu'établies pour des températures relativement basses elles ne peuvent plus convenir quand, sous l'influence de l'énergie calorifique, les chaleurs de formation des corps ont subi des variations importantes et que la valeur de Q qu'elles déterminent peut être en réalité fort différente de celle qu'on obtiendrait en faisant intervenir dans le calcul, les nombres qui représenteraient les chaleurs de formation aux températures considérées; par suite les indications théoriques manquent dans ce cas et l'on ne saurait les comparer aux résultats de l'expérience.

Fourneaux

Il résulte de ce qui vient d'être dit, que la réduction d'un minerai oxydé par le charbon ou par l'oxyde de carbone, exige ordinairement l'emploi d'une température élevée; l'opération se fait dans des appareils métallurgiques qui portent les noms de *fourneaux* ou de *fours*.

Un fourneau se compose essentiellement de deux parties, la portion interne et le revêtement extérieur; cette dernière qui est simplement une enveloppe destinée à protéger et à consolider la première est faite en maçonnerie ordinaire, ou bien elle consiste en un système d'armatures de fer ou de fonte; la partie interne au contraire doit résister à des températures souvent très élevées et doit, pour cette raison, être formée de matériaux réfractaires. On emploie fréquemment à cet effet des argiles prises isolément, ou mélangées de sables siliceux ou d'argile réfractaire préalablement calcinée: le mélange malaxé est moulé sous forte pression, et les briques ainsi obtenues, séchées à l'étuve, puis cuites au rouge vif, sont aptes à la fabrication des parois réfractaires.

(1) — : — 55,4 = 29,4 — 84.8.
(2) — : — 16 8 = 68 — 84,8.
(3) — : — 16,6 = 97,6 — 84,8 — 29,4.

Quand le revêtement réfractaire doit résister à l'action de substances basiques, au lieu d'ajouter du sable siliceux, on remplace celui-ci par de l'alumine ou par de la bauxite ; le mélange nécessite alors une très forte pression et une cuisson intense pour donner des briques assez consistantes. On emploie aussi avec grand avantage, dans ce cas, des briques très réfractaires formées de magnésie frittée à très haute température, broyée, puis mélangée soit avec un dixième de magnésie caustique qu'on délaie dans un peu d'eau au moment de l'emploi et qui sert de pâte liante, soit avec 4 à 5 centièmes d'argile ou de goudron ; les briques moulées, séchées, puis soumises à une cuisson au rouge blanc ne prennent plus ensuite de retrait sous l'action des températures élevées.

Eu égard à la manière dont on dispose le réducteur par rapport à la masse à réduire, on distingue trois sortes principales de fourneaux.

Les fourneaux sans chauffe indépendante, dans lesquels le minerai et le combustible, mélangés d'une façon plus ou moins intime, réagissent directement l'un sur l'autre ; la réduction se fait d'autant mieux que la proportion de charbon est plus grande relativement à celle de minerai. L'air nécessaire à la combustion est amené dans le fourneau soit par un tirage naturel, soit à l'aide de machines soufflantes qui constituent le moyen le meilleur d'obtenir une combustion vive et une haute température dans un espace restreint. On désigne sous le nom de *fours à cuve* ceux dont la hauteur dépasse 1 mètre ; sous celui de *bas foyers* les fourneaux qui n'atteignent pas cette faible dimension.

Les fourneaux avec chauffe indépendante. — Quand le contact du combustible avec le minerai peut donner lieu à des inconvénients, les fours présentent deux cavités, l'une dans laquelle on brûle le combustible (*la chauffe*), l'autre (*le laboratoire*) qui contient la substance soumise au travail chimique ; à la suite est placée une cheminée qui sert tantôt au tirage, tantôt, lorsque l'air est amené sous la chauffe par des machines soufflantes, à donner issue aux produits gazeux qui sortent du four.

Les plus répandus, parmi les fourneaux avec chauffe indépendante, sont les *fourneaux à réverbère* ; la chauffe et le laboratoire sont placés côte à côte sous une voûte unique plus ou moins surbaissée, elles ne sont séparées l'une de l'autre que par un mur de faible hauteur, *le pont* ; la forme du laboratoire dépend de la nature de l'opération, la *sole*, plus ou moins concave ou inclinée dans les fours de fusion, est plane dans les fours à réchauffer, et la voûte est d'autant plus surbaissée, que la température doit être plus haute, d'autant plus relevée que la réaction est plus réductrice ; on établit parfois la sole et les parties latérales sur fonte ou sur fer afin de pouvoir les rafraîchir par un courant d'air ou même d'eau. Quant à la chauffe elle est munie de barreaux soit horizontaux soit inclinés, plus ou moins rapprochés, ou formée de gradins, selon la nature et la grosseur du combustible ; ses dimensions dépendent de l'activité du tirage et de la température que l'on veut obtenir.

Dans les *fourneaux de galères*, la chauffe et le laboratoire sont encore placés côte à côte sous une seule voûte, mais la chauffe occupe l'axe même du laboratoire.

Les fourneaux à vase clos. — Dans ces appareils la matière minérale est isolée à la fois du combustible et des produits gazeux de la combustion quand ceux-ci peuvent nuire aux produits fabriqués. Ces fours se composent comme les précédents d'un foyer, d'un laboratoire et d'une cheminée, dans lesquels le laboratoire seul qui contient le vase clos, varie avec le but qu'il s'agit d'atteindre. On les distingue en *fours à réverbère* et en *fours à galères* dont la sole ou les banquettes portent les vases clos (fabrication du mercure, du zinc, de l'antimoine) ; *fours à carneaux* dans lesquels la partie close est de toutes parts entourée de conduits que parcourent les flammes du foyer (fours de cémentation de l'acier ou de recuit du fer) ; *fourneaux à vent* où le vase clos est au milieu même du foyer (fusion de l'acier au creuset, etc.).

Fondants

Quelles que soient les précautions prises dans la prépa-

ration mécanique pour obtenir la séparation du minerai d'avec ses gangues, celles-ci n'ont été que partiellement éliminées et comme ce sont en général des substances réfractaires il faut, dans le four, les transformer en composés plus fusibles, qui s'écouleront à l'extérieur pendant que le métal fondu se rassemblera. La silice est infusible à la température des fourneaux métallurgiques, les bases terreuses le sont également, mais en associant ces deux sortes de matières on obtient des silicates bien plus fusibles qu'elles ne le sont elles-mêmes; si les gangues sont riches en silice on leur ajoute des bases de manière à former des bisilicates de chaux et d'alumine, de chaux et de magnésie ; en leur ajoutant de la baryte, des oxydes de fer ou de manganèse, on augmente la fusibilité du produit. Quand il y a intérêt à ce que le composé formé par les gangues retienne, outre la silice, des éléments tels que le soufre et le phosphore dont des traces nuisent énormément à la qualité du métal, on préfère avoir des combinaisons moins fusibles et l'on fait en sorte que leur composition se rapproche de celle de protosilicates ou même de silicates basiques ; les proportions à adopter dépendent du but à atteindre. On donne le nom de *laitiers* aux silicates fusibles dont les bases dominantes sont des oxydes métalliques, l'oxyde de fer en particulier, celui de *scories* aux silicates dont les bases sont principalement les oxydes terreux tels que la chaux et la magnésie. Dans quelques circonstances l'addition de spath fluor accroît dans de notables proportions la fusibilité des silicates en les transformant, partiellement au moins, en fluosilicates.

III. Minerais non oxydés. — A côté des oxydes métalliques qui constituent l'une des classes les plus importantes de minerais, il en est dont la réduction par le carbone ou les gaz réducteurs, hydrogène et oxyde de carbone, ne peut se faire directement ; tels sont les minerais sulfurés ou chlorurés ; la réduction d'un chlorure par l'hydrogène est en général endothermique, ainsi que celle d'un sulfure, la chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré étant de $4^{cal},8$ seulement; l'oxyde de carbone ne saurait davantage s'emparer du chlore

ou du soufre, ses combinaisons oxychlorure, et oxysulfure de carbone, se décomposant facilement sous l'action de la chaleur, et comme le sulfure de carbone est également instable le carbone ne réagira pas mieux sur les minerais considérés. Aussi les anciens ne savaient-ils pas retirer les métaux des matières chlorurées ou sulfurées qui exigent un traitement plus complexe qu'une simple calcination avec le charbon.

Pour certains minerais on peut cependant ramener aisément leur traitement à celui d'un oxyde, c'est ainsi que les carbonates métalliques se réduisent à l'état d'oxydes par une calcination modérée; pour les sulfures, comme leur chaleur de formation est ordinairement inférieure aux $69^{cal},3$ que dégage le soufre en se changeant en anhydride sulfureux, et à plus forte raison à cette quantité augmentée de celle qui accompagne l'oxydation du métal, il en résulte que la réaction :

$$MS + O^3 = SO^2 + MO + (69,3 + q - q')$$

(q et q' étant les chaleurs de formation de l'oxyde et du sulfure) est toujours fortement exothermique et facilement réalisable ; cette opération, qu'on appelle le *grillage*, est employée fréquemment pour changer un minerai sulfuré en une matière oxydée, plus facile à réduire.

Grillage. — Il consiste en l'oxydation d'un minerai solide par l'action directe ou indirecte de l'air et il se fait dans les mêmes appareils que les calcinations simples, mais en présence d'air en excès. Quand il s'agit d'une matière peu sulfurée on peut faire usage de fours à cuve dans lesquels le minerai n'est pas exposé à fondre ou à s'agglutiner.

On se sert fréquemment aussi de fours à réverbère dont la sole horizontale et plane peut avoir de 10 à 15 mètres de long ; le minerai à griller est répandu en couche mince à la surface de cette sole et constamment exposé, à la température du rouge, à l'action d'un faible courant d'air qui circule à travers l'appareil ; dans les deux faces latérales sont pratiquées des portes qui permettent de faire avancer graduellement le minerai, du rampant de la cheminée vers le pont, où se donne le dernier coup de feu. On conduit l'opération de

manière à éviter le ramollissement et l'agglutination des grains du minerai, qui doit demeurer perméable à l'air, puis dans certaines circonstances on donne, à la fin, un coup de feu destiné soit à faire réagir les oxydes ou les sulfates sur les sulfures afin d'éliminer les dernières quantités de soufre (traitement de la galène, etc.), soit à faire agir la silice sur les sulfates formés pendant le grillage, de manière à les changer en silicates et à éliminer l'acide sulfurique.

Quand l'oxydation du minerai peut donner lieu à la formation de matières volatiles qu'il est nécessaire de recueillir, on dispose, à la suite des fours, des chambres de condensation où se déposent ces produits volatils (arsenic, antimoine, plomb, mercure etc.) ainsi que les poussières entraînées par le courant d'air; la section de ces chambres doit être assez petite pour que la vitesse de l'air y soit très faible et on y établit souvent des murailles en chicanes destinées à provoquer, par les remous du courant, le dépôt des matières pulvérulentes; la cheminée d'appel se trouve placée à la suite des galeries de condensation.

Si l'on a intérêt à séparer les produits gazeux provenant du grillage, des gaz du foyer, on fait usage de *fours à mouffles* dans lesquels la flamme, au lieu de passer, comme dans les fours à réverbère, à travers le laboratoire, circule par des carneaux, sous la sole et le long des parois du four. Le travail est d'ailleurs tout semblable à celui du four à réverbère, et à la suite du moufle on établit ordinairement une gaîne inclinée, long couloir dans lequel le minerai subit un premier grillage, que l'on achève ensuite sur la sole du mouffle.

Les minerais une fois grillés sont soumis à un traitement analogue à celui qu'on fait subir aux minerais oxydés pour en extraire le métal.

Métallurgie fondée sur l'emploi des réducteurs métalliques.

Certains minerais non oxydés qui résistent à l'action du charbon et de l'oxyde de carbone peuvent être décomposés par un métal soit directement, soit après avoir subi des modifications préalables.

Le cas le plus simple est celui dans lequel un métal en déplace un autre parce qu'il forme avec l'élément qui lui est uni dans son minerai une combinaison plus exothermique que ne l'est ce minerai lui-même. Tels sont les métaux alcalins qui ont servi de réducteurs très peu de temps après leur découverte et ont permis de mettre en liberté des métaux qui jusque-là n'avaient pu être isolés, en s'appuyant sur ce fait que les chlorures alcalins sont plus exothermiques que la plupart des chlorures métalliques ; il suffit de chauffer le métal alcalin avec le chlorure anhydre du métal que l'on veut isoler. C'est ainsi que Wöhler isola pour la première fois l'aluminium en décomposant son chlorure par le potassium

$$Al^2Cl^6 + 6\,Na = 6\,NaCl + 2\,Al + 263{,}2 \quad (^1)$$

et qu'il fit de ce procédé une méthode générale de préparation, qui le conduisit encore à séparer le glucinium puis le zirconium, et de laquelle la science a largement profité ; en 1829, Bussy retira le magnésium de son chlorure :

$$Mg\,Cl^2 + 2\,Na = 2\,Na\,Cl + Mg + 44{,}6 \quad (^2)$$

mais, c'est à H. Sainte-Claire Deville que revient l'honneur d'avoir transformé le procédé de Wöhler en une méthode industrielle ; en réduisant par le sodium le chlorure double d'aluminium et de sodium, ce savant a pu, en 1855, obtenir l'aluminium en grande masse et lui faire prendre place au nombre des métaux de grande industrie.

Les métaux alcalins ne sont pas les seuls capables de produire des réductions de cette nature, nous verrons plus loin que le magnésium et l'aluminium sont aujourd'hui industriellement employés à réduire des oxydes ; c'est également ainsi que le fer chauffé au rouge vif avec du sulfure d'antimoine met ce dernier métal en liberté en se transformant en sulfure de fer :

$$Sb^2S^3 + 3\,Fe = 3\,FeS + 2\,Sb + 17{,}6 \quad (^3)$$

un coup de feu est nécessaire à la fin de l'opération pour

(1) — : + 263,2 — 6. 97,9 — 323,6.
(2) — : + 44,6 — 2. 97,9 — 151,2.
(3) — : + 17,6 — 3. 24 — 34,4.

fondre le sulfure de fer et réunir l'antimoine, et si à cette haute température le creuset dans lequel on opère n'était pas bien fermé, une partie du métal séparé pourrait brûler et disparaître.

L'extraction du plomb, de la galène, à l'aide de la méthode dite *par réduction* est fondée sur le même principe : quand on chauffe des ferrailles, ou des fontes de peu de valeur, avec de la galène et des fondants convenables, on obtient du plomb métallique, une matte contenant encore du plomb et du soufre, et enfin comme scories, du sulfure de fer et des silicates presque exempts de plomb ; la matte mélangée à du minerai neuf est remise en œuvre. Le métal mis en liberté provient de ce que le fer a déplacé le soufre en vertu de la réaction suivante :

$$PbS + Fe = FeS + Pb + 3{,}7 \text{ (1)}$$

Nous avons dit que la réduction ne s'effectue pas toujours d'une façon aussi simple et que, dans certains cas, avant de faire intervenir le métal réducteur, il est nécessaire de faire subir au minerai des modifications plus ou moins importantes ; c'est ce qui a lieu avec l'argent :

La métallurgie de ce métal est fondée sur la réduction opérée par le mercure, ou par le cuivre, du chlorure d'argent dissous dans le sel marin, mais il faut commencer par obtenir cette dissolution elle-même ; les minerais d'argent qui sont formés principalement d'argent natif, de sulfure d'argent, de sulfures complexes d'argent et d'autres métaux (antimoine, arsenic, bismuth, plomb, cuivre, fer, etc.) mélangés avec de petites quantités de chlorure, bromure, iodure d'argent, doivent donc après avoir subi la préparation mécanique, être soumis à un traitement plus ou moins complexe qui les change en chlorure d'argent. L'un des procédés employés, celui qu'on désigne sous le nom *de méthode d'amalgamation à froid*, est fondé sur l'ensemble des réactions que voici :

Le minerai en poudre très fine, délayé dans de l'eau, est soumis à l'action d'un mélange de sulfate de cuivre et de

(1) — : + 3,7 — 24 — 20,3.

sulfate acide de fer qui convertit le sulfure d'argent en métal et chlorure : on a en effet :

$$CuOSO^3_{diss.} + 2\,Na\,Cl_{diss.} = Cu\,Cl^2_{diss.} + SO^4\,Na^2_{diss.} + 0,3$$
$$Ag^2S + 2\,Cu\,Cl^2_{diss.} = 2\,Ag\,Cl + Cu^2Cl^2 + S + 0,8$$
$$Ag^2\,S + Cu^2\,Cl^2 = Cu\,Cl^2_{diss.} + Cu\,S + Ag^2 - 1,2$$

Quand on n'a plus que du chlorure d'argent, on le dissout dans du sel marin que l'on ajoute à la masse ; on fait alors intervenir le mercure, et celui-ci forme un amalgame avec l'argent libre et avec celui qu'il précipite de la dissolution chlorurée :

$$2\,Ag\,Cl + 2\,Hg^{l} = Hg^2\,Cl^2 + 2\,Ag + 4,6 \text{ (1)}$$

Il suffit de recueillir l'amalgame d'argent produit et de le soumettre à la distillation pour avoir réalisé, par l'intermédiaire d'un métal réducteur, l'extraction de l'argent de son minerai.

Métallurgie fondée sur l'emploi de l'énergie électrique.

Ce procédé métallurgique est presque contemporain de la découverte de la pile ; c'est en 1807, en effet, que Davy, décomposant par un courant voltaïque un fragment de potasse humide, parvint à isoler le radical métallique correspondant à cet oxyde, radical auquel il donna le nom de *potassium*. Plus tard, en soumettant des chlorures anhydres fondus à l'action d'un courant, Bunsen et Matthiesen arrivèrent à préparer quelques globules de métaux alcalino-terreux présentant l'éclat métallique ; ils obtinrent en 1855 un fragment de lithium gros comme un pois, et l'année suivante ce mode de préparation perfectionné par M. Troost lui permit d'obtenir le même métal en quantité bien plus considérable.

L'électrolyse n'a tout d'abord servi que d'une façon exceptionnelle à préparer de très petites quantités de métaux, mais les découvertes faites en électricité depuis quelques années ont singulièrement modifié la face des choses, grâce à la substitution des machines dynamo-électriques aux piles

(1) — : + 4,6 = 62,6 — 2. 29,0.

proprement dites ; d'autre part, on transporte actuellement à des distances de plus en plus grandes l'électricité produite par l'utilisation des forces naturelles ; aussi les procédés métallurgiques ont-ils déjà subi des transformations si nombreuses et si importantes qu'il serait difficile de dire où s'arrêtera, dans le domaine de la métallurgie, le rôle de cet agent merveilleux qui semble devoir révolutionner la science et l'industrie.

L'énergie électrique peut être employée sous la forme de courants à faible tension donnant lieu à des phénomènes simples d'électrolyse, qui s'accomplissent avec la mise à nu d'un métal ; on peut s'en servir aussi sous la forme de courants à haute tension capables de produire des températures très élevées ; examinons tout d'abord le premier cas.

I. Emploi des courants a faible tension. — Ils servent à provoquer une électrolyse soit à température élevée en opérant sur des matières fondues, soit à la température ordinaire en faisant usage de dissolutions métalliques.

Corps fondus. — Nous prendrons comme exemple, la préparation de l'aluminium à l'aide du procédé de M. Minet, qui paraît être un de ceux dont les résultats sont les meilleurs : Il consiste en l'électrolyse par un courant à faible tension d'un mélange fondu de cryolithe artificielle et de sel marin.

Le bain en fusion est contenu dans une cuve cubique de fonte, munie à son intérieur d'une garniture de charbon aggloméré qui l'isole de l'électrolyte. Cette cuve sert d'électrode négative et l'aluminium, qui s'écoule le long des parois de charbon au fur et à mesure de sa formation, se rassemble au fond du creuset, d'où il est extrait par un trou de coulée. Un appareil bien établi fournit une marche continue pendant un temps qui varie de 20 à 30 jours.

Le bain le plus avantageux a une composition représentée par la formule $12\ NaCl + Al^2Fl^6,\ 6\ NaCl$; il fond à 675° et n'émet pas de vapeurs à 1035°; sa fluidité est si parfaite qu'on aperçoit le fond du vase sous une épaisseur de 35 centimètres de liquide.

A mesure que l'électrolyse s'effectue, on maintient la composition du bain constante en ajoutant par petites portions un mélange de 6 molécules d'alumine partiellement desséchée (Al^2O^3, 2 H^2O) avec une de cryolithe artificielle (Al^2Fl^6, 6 Na Fl), et une d'oxyfluorure (Al^2Fl^6, 3 Al^2O^3); cette addition permet de récupérer les deux tiers du fluor dégagé au pôle positif, et en ajoutant des quantités progressives de ce mélange, on fait en sorte que le niveau du bain fondu reste constamment à la même hauteur. Il convient de remarquer que le rendement augmente en même temps que la dilution du fluorure aluminique dans le bain, peut-être parce qu'au moment de sa formation l'aluminium attaque son fluorure avec production de quelque sous-fluorure.

Le magnésium se produit d'une façon analogue par l'électrolyse de son chlorure et celle du chlorure de sodium lui-même conduit à une préparation du sodium ; cependant l'opération présente encore de grandes difficultés pratiques, et la séparation des métaux alcalins par voie électrique ne peut être regardée actuellement comme tout à fait réalisée.

Corps dissous. — L'électrolyse des dissolutions a donné aussi des résultats d'une très grande importance au point de vue métallurgique.

Dès 1854, Bunsen arrivait, à l'aide du courant, à séparer le manganèse et le chrome de dissolutions de ces métaux, mais les résultats de l'opération variaient avec l'intensité du courant employé; quand il la faisait peu à peu décroître, il ne se produisait plus de métal mais seulement de l'oxyde salin de manganèse, et avec le chlorure de chrome, un mélange à proportions variables de protoxyde et de sesquioxyde.

C'est qu'en effet, l'électrolyse d'un sel dissous, comme celle d'une matière fondue, est souvent accompagnée d'un travail chimique négatif, c'est-à-dire qu'elle est endothermique ; celle du sulfate de cuivre dissous, par exemple, quand il se décompose en cuivre, oxygène gazeux et acide sulfurique dissous, absorbe 56,4 calories :

$$SO^4Cu_{diss.} = Cu + O_{gaz} + SO^3_{diss.} - 56,4 \ (^1)$$

(1) — : — 56,4 — 141,1 — 197,5.

celle de sulfate de zinc dans les mêmes conditions, en absorbe 106,9 :

$$SO^4Zn_{diss.} = Zn + O_{gaz} + SO^3{}_{diss.} - 106,9 \quad (^1)$$

Or, M. Berthelot a montré dans ses recherches sur les limites de l'électrolyse [Journal de Physique [2], I, p. 5] que lorsqu'une électrolyse est endothermique, on peut obtenir des produits très différents, suivant la valeur de la force électromotrice employée pour la produire. Si l'on considère le sulfate manganeux, par exemple, on peut imaginer que sa décomposition électrolytique se fasse suivant une des formules suivantes :

$$SO^4Mn_{diss.} + H^2O = SO^4H^2{}_{diss.} + O_{gaz} + Mn - 121,2 \quad (^2)$$
$$SO^4Mn_{diss.} + 2H^2O = SO^4H^2{}_{diss.} + O_{gaz} + MnO + H^2{}_{gaz} - 100,2 \quad (^3)$$

Or, l'expérience montre que la plus petite force électromotrice capable d'électrolyser une solution de sulfate de protoxyde de manganèse, le fait en donnant au pôle positif du bioxyde de manganèse, et de l'hydrogène au pôle négatif ; la réaction est par suite :

$$SO^4Mn_{diss.} + 2H^2O = SO^4H^2{}_{diss.} + MnO^2 + H^2 - 65,8 \quad (^4)$$

Cette décomposition est, en effet, produite par 2 éléments zinc-platine dont la force électro-motrice correspond à + 38 calories pour chacun, tandis qu'une force électro-motrice plus faible est impuissante à la réaliser ; si l'on dépasse graduellement cette limite inférieure, il arrive un moment où l'on voit apparaître de l'oxygène avec de l'acide sulfurique au pôle positif, du manganèse sur l'électrode négative ; mais cette nouvelle réaction, qui ne s'effectue que sous l'influence de la force électro-motrice théoriquement prévue (c'est-à-dire correspondant ici à 121,2 calories au moins), ne supprime pas la première, due à la force électro-motrice minima ; celle-ci a lieu tout d'abord isolément, et quand on accroît l'énergie

(1) — : — 106,9 = 141,1 — 248,0.
(2) — : — 121,2 = 210,1 — 263,2 — 69.
(3) — : — 100,2 = 210,1 + 90,9 — 263,2 — 2. 69.
(4) — : — 65,8 = 210,1 — 125,3 — 263,2 — 2. 69.

jusqu'au degré nécessaire pour réaliser la seconde, celle-là se produit à son tour, mais sans suspendre pour cela la première ; ce qui montre bien que la force électro-motrice qui détermine la limite du phénomène dépend de la somme minima des énergies, qui est une donnée purement mécanique, et en aucune façon de la constitution symbolique attribuée au composé que l'on considère.

L'énergie nécessaire pour effectuer une électrolyse endothermique peut, d'ailleurs, se trouver considérablement réduite par le fait de réactions secondaires. Nous avons vu que la décomposition du sulfate de cuivre dissous, en cuivre, oxygène gazeux et acide sulfurique dissous, absorbe — 56,4 calories, quand on l'effectue entre deux lames de platine; cette quantité de chaleur absorbée sera singulièrement diminuée si l'on substitue une lame de cuivre à l'anode de platine ; en effet alors, il se reformera au pôle positif du sulfate de cuivre dissous à partir des éléments : oxygène gazeux, cuivre et acide sulfurique dissous, c'est-à-dire avec dégagement de + 56,4 calories et, par suite, le seul travail à effectuer dans l'opération électrolytique sera le transport du cuivre sur la cathode qui ne nécessite qu'une faible fraction de volt. C'est précisément à des actions de ce genre que l'industrie a recours aujourd'hui, soit pour extraire le cuivre de ses minerais naturels, soit pour affiner le cuivre brut fourni par un autre procédé métallurgique, et les méthodes électriques d'extraction du cuivre tendent de plus en plus à remplacer toutes les autres.

Lorsqu'on électrolyse une dissolution de sulfate de cuivre en prenant pour cathode une plaque de cuivre pur et comme anode une autre plaque de cuivre impur qui doit subir un raffinage, on se trouve précisément dans le cas que nous venons de signaler. Avec un bain suffisamment concentré pour être très conducteur (renfermant 12 à 20 p. 100 de sulfate anhydre et 5 à 6 p. 100 d'acide libre qui favorise la pureté du dépôt), du cuivre pur se dépose sur la plaque négative, et l'anode se dissout en régénérant du sulfate ; des impuretés que le cuivre brut renferme, les unes, insolubles, se rassemblent sous la forme de boues au fond de l'auge ; ce sont le

soufre, le plomb, l'or, l'argent, le bismuth, l'étain; d'autres, telles que le fer, le zinc, le nickel, le cobalt se dissolvent, mais comme ces métaux sont plus difficiles que le cuivre à séparer de leur sulfate, en raison de leur chaleur d'oxydation plus grande, il en résulte qu'avec une force électromotrice convenable, il ne se dépose que du cuivre tant que le bain n'est pas trop chargé de fer et de zinc; l'énergie nécessaire à l'électrolyse est d'ailleurs très faible, et l'emploi d'anodes solubles faisant que le travail correspondant à la dissolution du cuivre compense celui que nécessite sa précipitation, il suffit d'un dixième de volt pour électrolyser le bain de sulfate et déposer du cuivre sur la plaque négative. Ce métal est remarquablement pur, il renferme moins de 2 millièmes de matières étrangères, alors que le cuivre ordinaire en contient souvent plus de 1 centième, ce qui a pour effet de réduire sa conductibilité électrique à moins de la moitié de celle que possède le cuivre pur.

La dissolution métallique soumise à l'action du courant, peut être obtenue directement d'ailleurs à l'aide d'un minerai, par le jeu même de l'électrolyse ; c'est ainsi que les mattes cuivreuses qui contiennent les mêmes impuretés que le cuivre noir, mais en proportion beaucoup plus grande, peuvent aussi être traitées directement par voie électrique et qu'elles se comportent comme le cuivre brut. Si l'on remplace les anodes de cuivre noir par des plaques de mattes fondues, le cuivre et le fer se dissolvent, tandis que le soufre et le plomb restent à l'état de carcasse conservant la forme de la plaque. Comme peu à peu le bain s'enrichit en fer et s'appauvrit en cuivre à cause de la précipitation de celui-ci, on fait circuler le liquide d'une manière continue des bassins d'électrolyse à des bacs de lessivage où il se charge de sulfate de cuivre, et quand il renferme trop de sulfate de fer on fait cristalliser celui-ci.

Lors donc qu'on veut traiter directement les minerais sulfurés, on commence par les griller incomplètement de manière à les changer en un mélange de sulfure, sulfate et oxyde. Le produit du grillage est lessivé à l'eau acidulée qui dissout les oxydes, et les résidus insolubles qui contiennent

les sulfures inattaqués et de l'oxyde de fer, sont fondus et coulés en plaques dont la teneur en cuivre ne dépasse pas 50 à 60 pour cent. Ces plaques servent d'anodes pour électrolyser la solution saline provenant du lessivage et quand elle est apauvrie en cuivre, on la passe à nouveau sur des minerais grillés. Les portions sulfurées et oxydées des anodes qui restent inattaquées repassent au grillage, avec ou sans minerai neuf, de sorte que tous les produits qui peuvent renfermer du cuivre rentrent dans le traitement. Cependant l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre ne s'opère pas, dans ces conditions, à moins d'une différence de potentiel aux électrodes de 1 volt 5, et d'autre part l'appauvrissement rapide des liqueurs et la désagrégation irrégulière des anodes sont de graves inconvénients, de sorte que le traitement industriel direct des minerais n'est pas encore sorti de la période d'essais.

La métallurgie du cuivre se fait aujourd'hui par voie électrique dans un grand nombre d'usines et donne un métal de qualité supérieure pour la fabrication des fils; l'électrolyse de dissolutions conduit également à la préparation du nickel, au traitement des cuivres et des plombs argentifères dans le but d'en extraire le métal précieux, à celui de certains minerais complexes d'or et d'argent et cette méthode paraît devoir donner des résultats plus importants encore dans un avenir peu éloigné.

II. Emploi des courants a haute tension. — **Préparation des métaux non réfractaires.** — Quand on fait usage de courants à tension faible, la température de l'électrolyte varie peu ; elle s'élève au contraire d'une façon très considérable, lorsqu'on utilise l'énergie électrique sous la forme de courants à haute tension qui servent à la fois à fondre et à décomposer la matière que l'on soumet à leur action. Nous prendrons comme exemple l'application qui a été faite de ces courants à la préparation de l'aluminium.

Le minerai est de la cryolithe, et l'opération se fait dans une cuve cylindrique en tôle de 60 centimètres de diamètre sur 55 de hauteur ; le fond est traversé par l'électrode

négative qui est en cuivre et qui plonge dans une boîte parallélipipédique en fonte au fond de laquelle se trouve une couche de mercure de 15 centimètres d'épaisseur, destinée à établir un bon contact électrique ; le câble conducteur est relié à cette boîte de fonte, dans laquelle circule en outre un courant d'eau pour empêcher l'élévation de la température et la volatilisation du mercure ; le fond de la cuve est brasqué avec le plus grand soin, avec un mélange de charbon graphitique et de goudron, et cette brasque médiocrement conductrice isole suffisamment les parois du four ; l'anode est formée par des lames de charbon aggloméré réunies en un bloc, elle est fixée dans une chape d'où partent les câbles conducteurs, et la potence qui la soutient est munie d'une vis au moyen de laquelle l'anode peut être à volonté élevée ou abaissée ; enfin, autour de la cuve et au tiers supérieur de sa hauteur, est disposé un tube percé de trous fins et destiné à projeter de l'eau en pluie, si la tôle vient à rougir quelque peu.

Pour mettre le four en marche, on abaisse le charbon positif vers le fond de la cuve, en mettant entre les deux un morceau plat de charbon qui permet le passage du courant ; on verse peu à peu de la cryolithe naturelle qui fond sous l'action de la chaleur de l'arc, enfin on ajoute de l'alumine pure en poudre qui est le vrai minerai d'aluminium ; quand l'opération est en pleine activité la cuve est remplie de matière fondue jusqu'à 10 centimètres environ des bords, et on maintient le niveau dans cette position. Les parois de la cuve ne tardent pas à se recouvrir d'une couche solide, adhérente, de cryolithe, qui provient du refroidissement de la paroi par l'air extérieur, et qui permet d'éviter un garnissage de cette paroi avec la brasque de charbon et de goudron.

L'aluminium isolé se rassemble au fond de la cuve et on le recueille au bout de vingt-quatre heures en le faisant écouler dans une lingotière de fonte par un trou de coulée.

On constate que nulle part il ne se dégage trace de fluor ou de gaz fluorés ; la cuve de tôle ne subit pas d'usure sensible même au bout de plusieurs mois, mais le charbon positif est profondément corrodé au point qu'il en disparaît 1$^{kil.}$,6, pour

chaque kilogramme d'aluminium séparé ; on diminue cette usure en aspergeant le charbon avec le bain lui-même à l'aide d'une cuiller, il se forme ainsi à sa surface une légère couche protectrice dans la portion exposée à l'air qui, sans cette précaution, prend feu, surtout à la surface du bain ; la consommation du charbon électrique est une grande source de dépense dans l'application de ce procédé.

On peut donc admettre qu'à la température relativement basse à laquelle on opère, la cryolithe est décomposée par le courant en donnant de l'aluminium et du fluor et que ce dernier réagissant, avec le concours du charbon, sur l'alumine, forme du fluorure d'aluminium et de l'oxyde de carbone, par une réaction semblable à celle de laquelle résulte le chlorure d'aluminium quand on fait passer au rouge un courant de chlore sur un mélange d'alumine et de charbon.

On obtient également des alliages d'aluminium en traitant dans un four convenablement disposé un mélange de charbon en morceaux, du métal avec lequel l'aluminium doit être allié, et de fragments de minerai d'aluminium (corindon, émeri, bauxite, etc.) ; lorsqu'on fait jaillir entre les électrodes l'arc produit par un courant intense, les métaux fondent, l'alumine est réduite et l'aluminium qui en résulte passe à l'état d'alliage en s'unissant au métal ajouté.

Préparation des métaux réfractaires. — De son côté, M. Moissan a fait servir les courants à haute tension à la préparation de métaux qui auparavant n'avaient pu être obtenus qu'impurs et en quantités très petites.

L'un des appareils dont il s'est servi consiste essentiellement en une enceinte de charbon ayant la forme d'un cylindre dont la hauteur égale le diamètre et qui repose par sa partie inférieure sur une plaque de charbon ; cette enceinte est placée à l'intérieur d'un bloc de pierre calcaire dont elle est séparée par une couche d'air de 5 millimètres, et sa base s'appuie sur des cales de magnésie ; un creuset de charbon contenant le mélange comprimé de carbone avec l'oxyde à réduire est placé au fond du cylindre, à l'intérieur duquel l'arc jaillit entre des électrodes horizontales de charbon. Si le métal obtenu est

volatil, comme le sont les métaux alcalino-terreux, on fait traverser le four par un courant d'hydrogène et les vapeurs métalliques sont condensées dans un récipient refroidi : quand le métal est à peu près fixe, il reste au fond du creuset sous la forme d'un lingot.

Dans ce four électrique, M. Moissan a retiré directement l'*uranium* de son oxyde qui, irréductible par le charbon aux plus hautes températures de nos fourneaux, ne l'est plus quand on dispose de celles que permet d'atteindre un courant de 300 à 1500 ampères sous un potentiel de 50 à 80 volts; la réduction est complète au bout de quelques minutes et donne un culot de métal plus ou moins carburé. Le *molybdène*, le *tungstène*, le *vanadium*, le *chrome*, le *cobalt*, le *manganèse*, le *titane*, le *zirconium*, etc. peuvent être retirés comme l'uranium de leurs oxydes et en quelques minutes sortir du four électrique à l'état de culots fondus renfermant toujours une certaine quantité de carbone, lorsqu'on ne prend pas des précautions toutes spéciales pour éliminer cet élément.

III. Mode d'action de l'énergie électrique. — Il n'est pas douteux que lors de l'électrolyse d'une matière dissoute, la séparation du métal soit due à l'action de l'énergie électrique ; mais quand on se sert des courants à haute tension il y a lieu de se demander s'ils n'agissent pas par la température extrêmement élevée qui se développe dans l'arc et qui suffirait à provoquer une réduction de l'oxyde par le charbon.

La question demeure controversée ; l'alumine fondue, par exemple, est-elle un simple électrolyte que le courant dédouble en ses éléments, ou bien est-elle réduite par le charbon, à la haute température de l'expérience, en donnant de l'aluminium et de l'oxyde de carbone ? Les deux réactions ont peut-être lieu simultanément ; s'il y a électrolyse de la cryolithe, le fluor qui en provient peut, nous l'avons dit déjà, réagir sur l'alumine avec le concours du charbon et régénérer du fluorure d'aluminium en donnant le dégagement d'oxyde de carbone que l'expérience constate ; s'il y a réduction par le charbon, l'équation de réduction paraît à première vue fortement endothermique :

$$Al^2O^3 + 3C = 3CO + 2\,Al - 304{,}8$$ [1]

et il en sera de même avec les oxydes très difficiles à réduire comme les alcalino-terreux :

$$CaO + C = CO + Ca - 115{,}6$$ [2]

Mais il faut remarquer que ces équations sont illusoires et ne conviennent pas aux réactions effectuées dans le four électrique, pour deux raisons principales :

1° Les réactions accomplies dans l'arc ont lieu à une température extrêmement haute ; M. Violle évalue à 3500° environ celle de la partie la plus chaude du charbon positif d'un arc formé dans des conditions très variées, depuis 10 ampères et 50 volts jusqu'à 400 ampères et 85 volts (*Comptes-rendus*, CXV, 1273). Or les oxydes sont dissociables sous l'influence de la chaleur ; quand ils sont faiblement exothermiques, comme celui du mercure, la dissociation a lieu à température très basse ; d'autres, dont la chaleur de formation est plus grande, ne se décomposent que plus haut : tel est le cas de l'oxyde de cuivre, que M. Moissan a vu se décomposer complètement vers 2000° en donnant de petites masses de cuivre métallique et une combinaison cristalline d'une partie de l'oxyde avec la chaux du creuset. D'une façon générale, l'expérience a établi que les combinaisons sont moins stables et moins nombreuses à mesure qu'on les considère à des températures de plus en plus hautes, que l'effet d'une chaleur de plus en plus intense est de rapprocher de plus en plus la matière de ses formes les plus simples, et par suite de faciliter la dissociation des composés. Il est donc tout naturel de penser que des oxydes comme l'alumine, puissent, au voisinage de 3500°, éprouver un commencement de dissociation qui, si faible d'ailleurs qu'on le suppose, suffirait pour rendre compte de l'action du charbon sur cet oxyde et expliquer sa transformation totale en métal et oxyde de carbone.

Il convient d'observer aussi que la chaleur de formation

(1) — : — 304,4 — 3. 29,4 — 393,0.
(2) — : — 115,6 — 29,4 — 145,0.

d'un composé diminue en général à mesure que la température à laquelle on le considère est plus élevée ; c'est ainsi que la formation de l'acide carbonique, à partir de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, qui dégage + 68,3 calories aux températures ordinaires, n'en dégage plus que + 37 vers 3000°, et + 28 vers 4500°, température observée par MM. Berthelot et Vieille dans leurs recherches sur les mélanges gazeux explosifs (*Ann. de Ch. et de Ph.* [6], IV, 59); il en est de même de la chaleur de formation de la vapeur d'eau qui, égale à + 58,3 calories aux basses températures, n'est plus que + 50,6 vers 2000°, et descend à la valeur + 37,0 vers 4000°. On sait aussi que la chaleur spécifique des corps augmente en même temps que la température, même quand l'état physique ne change pas, et il résulte de ces faits que les calculs thermiques basés sur des mesures effectuées à certaines températures ne sont pas applicables à l'étude des réactions qui peuvent se produire à des températures beaucoup plus hautes et telles que celle de l'arc électrique.

2° Il faut remarquer enfin que le charbon qui intervient dans les réactions est à des états tout à fait différents, aux températures moyennes et aux températures très élevées. Ainsi que l'a fait observer M. Berthelot, cet élément représente, dans son état actuel, un corps polymérisé auquel il faut, pour le réduire en gaz, restituer à la fois l'énergie perdue dans cette polymérisation, ce qui représente un travail chimique, et l'énergie physique nécessaire à la réduction en vapeur de l'élément ramené au minimum de condensation. L'énergie en vertu de laquelle le charbon gazeux intervient dans les réactions à haute température est donc plus grande que celle du charbon solide ; sa valeur serait égale ou supérieure à + 68 calories pour l'oxyde de carbone, à + 136 pour l'acide carbonique. Or, il résulte des recherches de M. Violle que la température de 3500° est celle de la volatilisation du carbone, et que la tension de vapeur de cet élément est déjà sensible, par suite susceptible d'intervenir, à des températures notamment plus basses.

Cette valeur de l'énergie en vertu de laquelle le charbon gazeux intervient dans les réactions rend compte d'une multi-

tude de phénomènes, tels que la synthèse de l'acétylène dans l'arc par combinaison directe de la vapeur de carbone et de l'hydrogène, qui se trouvent en contact : elle permet aussi de comprendre la réduction par le charbon des oxydes très fortement exothermiques, et par suite la formation des métaux dans ces conditions ne présente rien de mystérieux, soit que les oxydes éprouvent un commencement de dissociation par le fait même de la chaleur excessive à laquelle on les expose, soit même qu'ils résistent à l'action isolée de ces hautes températures : elle rend compte également du fait observé qu'à mesure que la température devient plus haute, les carbures métalliques qui se produisent deviennent de plus en plus riches en carbone, car, à mesure que la température s'élève, le carbone se dépolymérise, et sa vapeur se trouve dans des conditions plus favorables que le charbon solide pour s'unir au métal en dégageant la plus grande quantité possible de chaleur. D'autre part, à mesure que la température s'approche de 3500°, la tension de la vapeur de carbone augmente, et comme les carbures métalliques sont dissociables, on comprend aisément que leur dissociation, en émettant de la vapeur de carbone, n'aura pas lieu dans une enceinte où la tension de cette vapeur dépasse leur tension de dissociation ; qu'elle sera possible si elle lui demeure inférieure, mais d'autant plus difficile que la pression de cette vapeur répandue dans l'enceinte se rapprochera davantage de la tension de dissociation. Par suite, les carbures riches en carbone seront plus stables et plus faciles à produire aux températures très hautes, qui correspondent à une formation abondante de vapeurs de carbone, qu'aux températures inférieures ; c'est précisément ce qu'a reconnu M. Moissan pour le molybdène, le tungstène, le vanadium, l'uranium et pour beaucoup d'autres métaux.

Préparation des métaux purs. — Les traitements métallurgiques fournissent à l'industrie des *métaux bruts* qui contiennent une certaine quantité de substances étrangères, surtout d'autres métaux qui les accompagnaient dans les minerais et qui en ont été retirés en même temps

qu'eux, ou qui ont été empruntés aux parois des appareils dans lesquels l'opération s'effectue; c'est ainsi que le zinc renferme toujours du silicium; l'aluminium, du silicium et du fer; le fer, une certaine quantité de silicium, de carbone, de phosphore, de manganèse, etc. On élimine un certain nombre de ces matières étrangères en les faisant passer à l'état de produits oxydés, soit en exposant le métal brut à l'action directe de l'air; soit en introduisant dans le bain de matière en fusion des substances capables de céder de l'oxygène aux impuretés qu'il s'agit de faire disparaître; le carbone, le soufre, l'arsenic peuvent ainsi être éliminés sous la forme de composés volatils; le silicium, le phosphore donnent des produits fixes que l'on transforme en scories fusibles par l'addition de matières basiques telles que la chaux et l'oxyde de fer.

Il arrive parfois que le métal brut a dissous un peu de son propre oxyde, ce qui peut le rendre aigre et moins plastique; on l'en débarrasse en ajoutant au métal impur une très petite quantité d'aluminium qui réduit l'oxyde dissous, se change en alumine et passe dans les scories. On affine de cette façon le nickel par exemple, qui, aigre et difficile à travailler quand il contient de l'oxygène, devient facile à couler en plaques et à laminer quand on lui a ajouté quelques dix-millièmes d'aluminium; il en est de même pour les fers, les fontes, les aciers qui parfois se coulent mal en donnant lieu à des soufflures dues aux gaz dissous dans le métal: l'addition de quelques dix-millièmes de ferro-aluminium donne des bains d'une fluidité parfaite permettant d'obtenir des moulages sans soufflures, et dans lesquels il ne reste pas trace d'aluminium après la coulée.

Les différents procédés d'affinage fournissent des métaux propres aux usages industriels auxquels ils sont destinés, mais ce ne sont pas là encore des matières pures car ils retiennent en général plusieurs millièmes de corps étrangers.

La préparation d'un métal pur est une opération, la plupart du temps très difficile; tous, ou presque tous, retiennent, à froid, une proportion plus ou moins notable de gaz absorbés pendant que le métal était chaud et qu'il a conservés.

M. Dumas a montré qu'un lingot d'argent pesant un kilogramme retient à la température ordinaire 57 centimètres cubes d'oxygène qu'il ne laisse pas dégager à froid dans le vide, mais seulement entre 400 et 600 degrés ; le même lingot fondu, puis refroidi dans une atmosphère d'oxygène en contient, une fois solide, 158 centimètres cubes. L'aluminium se comporte comme l'argent ; à l'état solide il retient des gaz qui, dans le vide, s'en séparent à des températures comprises entre le point de fusion du cuivre et celui du nickel ; leur volume est supérieur à celui du métal, et M. Dumas a retiré d'un lingot de 80 centimètres cubes, $89^{cc},5$ d'hydrogène mêlé à une très faible quantité d'acide carbonique. Le magnésium solide retient environ une fois et demie son volume d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans lequel ce dernier domine, et qui se dégage brusquement au voisinage du rouge blanc. Les blocs de fonte et d'acier renferment toujours des gaz qu'on en peut extraire même sans les fondre, en les maintenant pendant quelques heures dans le vide à une température voisine de 800 degrés : MM. Troost et Hautefeuille ont pu en opérant ainsi faire sortir, de blocs de 700 grammes, des quantités de gaz variant de 2 à 30 centimètres cubes suivant qu'ils opéraient sur du fer doux, de la fonte ou de l'acier ; ces gaz sont des mélanges variables, selon les cas, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote et d'acide carbonique.

Il serait donc nécessaire, pour avoir un métal exempt de gaz à son intérieur, de le fondre dans le vide jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus rien et de le laisser refroidir également dans le vide, mais les différents métaux attaquent le plus souvent les vases dans lesquels on les fond, enlevant du silicium aux silicates qui constituent la couverte de la porcelaine ou la substance des creusets ; on ne peut songer non plus à l'emploi de vases métalliques qui seraient en général altérés de telle sorte que, soit qu'il s'agisse de distiller les métaux volatils pour les séparer de leurs impuretés plus fixes, soit qu'on veuille les maintenir quelque temps en fusion dans le vide, on éprouve de grandes difficultés pour trouver des appareils dans lesquels ces opérations puissent être faites.

L'un des meilleurs procédés pour obtenir un métal pur

est d'électrolyser un de ses sels ; mais l'obtention de celui-ci à l'état de pureté constitue ordinairement à son tour une opération longue et délicate, et l'on se heurte encore ensuite à la difficulté de trouver un vase qui ne soit pas attaqué plus ou moins par le métal, quand on veut le fondre pour lui enlever les gaz qu'il peut retenir. Aucune méthode générale ne peut donc être indiquée pour la préparation des *métaux purs* ; chacun d'eux exige un procédé spécial dépendant à la fois de sa nature et de celle des impuretés qu'il renferme et ce n'est qu'après des opérations longues et minutieuses que le métal considéré arrive à être bien exempt de toute matière étrangère à sa propre substance quand on peut, et ce n'est pas le cas le plus fréquent, obtenir ce résultat.

CHAPITRE III. — MODIFICATIONS ISOMÉRIQUES DES MÉTAUX

Les métaux purs ne sont pas toujours identiques à eux-mêmes ; ils sont susceptibles, tout en conservant l'état solide, de présenter des modifications particulières qui ne sont pas négligeables vis-à-vis les phénomènes concomitants, et qui peuvent donner lieu, dans les réactions, à des variations thermiques importantes. Tout en conservant, dans leur ensemble, leurs propriétés générales, ils présentent dans chacune d'elles en particulier des variations parfois très légères, d'autres fois très sensibles qui constituent ce qu'on appelle des *modifications isomériques*. Ces changements dans les propriétés ne sont, au fond, que le reflet de modifications correspondantes dans les mouvements des particules qui constituent le métal, et elles entraînent avec elles des variations thermiques ; aussi quand on veut établir des comparaisons basées sur les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les réactions auxquelles les métaux peuvent donner lieu, est-il important de définir autant que possible, à ce point de vue même, l'état des métaux dont on étudie les réactions. Les propriétés peuvent d'ailleurs ou bien varier d'une manière continue entre certaines limites, ou bien éprouver des changements par sauts brusques ; les limites entre lesquelles ces variations s'effectuent pouvant être très resserrées, ou bien laisser entre elles une certaine étendue. Examinons successivement les deux cas :

I. Modifications continues des propriétés. — On les

observe quand les métaux ont été soumis à des actions mécaniques très variables, par exemple suivant qu'ils ont été forgés, laminés, comprimés, écrouis, trempés, recuits, précipités, étirés en fils, etc. Ces actions mécaniques rapprochent d'une manière permanente les particules métalliques et il en résulte un accroissement progressif de densité, de dureté, d'élasticité, etc... C'est ainsi que la densité du cuivre peut varier d'une manière continue entre 8,92 et 8,95, celle du zinc entre 6,86 et 7,10, celle de l'étain entre 7,17 et 7,30, suivant que ces métaux ont été laminés, martelés ou fondus, et ces variations correspondent à des changements continus et faibles des autres propriétés du métal. Des torsions et des chocs réitérés modifient profondément les propriétés du fer ; Kohn a soumis à ces influences une barre de fer forgé en lui faisant subir des chocs provenant de légers coups de marteau suivis chacun d'une torsion ne dépassant pas la limite de l'élasticité parfaite; l'altération, nulle après 32000 chocs, était légère après 129000, profonde après 988000, et après 3880000 l'aspect du métal n'était plus celui du fer forgé, mais bien celui de la fonte blanche, la cassure était devenue lamelleuse avec des cristaux atteignant 3 millimètres de longueur. C'est cette transformation sous l'influence de chocs et de vibrations multiples qui rend cristallins et cassants, au bout d'un certain temps de service, les essieux de wagons de chemins de fer, les câbles métalliques qui soutiennent les ponts suspendus, etc...

Les circonstances dans lesquelles se fait la précipitation d'un métal le donnent également avec des physionomies très diverses, tantôt en cristaux nets, ou en lamelles brillantes, tantôt en cristaux très petits et enchevêtrés de manière à former une sorte d'éponge métallique, d'autres fois sous la forme d'une poudre amorphe plus ou moins ténue. Si, par exemple, on mélange deux solutions, l'une de sesquichlorure d'or, l'autre de sulfate de protoxyde de fer, l'or qui se produit par la réduction du chlorure peut, suivant le degré de concentration et la température des dissolutions, offrir toutes les apparences depuis celle d'une poudre violet pourpré terne, légère, excessivement ténue, jusqu'à celle d'un précipité

lourd offrant la couleur jaune et l'éclat métallique ; à ces aspects si différents du précipité, correspondent des propriétés différentes aussi du métal qui le constitue.

Un simple changement de température peut suffire à modifier complètement les propriétés d'un métal; celles du zinc varient d'une façon continue quand la température change, elle aussi, d'une manière continue ; le métal, à peine ductile et malléable à froid, le devient notablement à mesure qu'il s'échauffe, et entre 100° et 150° on peut aisément le réduire en lames ou l'étirer en fils ; mais au delà de 150°, la variation de ses propriétés se fait en sens inverse, si bien qu'à 205° il est cassant au point de se laisser pulvériser sans peine. A ces modifications en correspondent d'autres dans la structure du métal ; sa cassure devient très nettement cristalline entre 100° et 150°, mais en même temps il perd sa sonorité et produit, quand on le ploie, un bruissement semblable au cri de l'étain : d'ailleurs si on refroidit très lentement du zinc fondu, il présente une cassure lamellaire, offrant de larges feuilles très brillantes, tandis qu'un refroidissement brusque lui donne une cassure grisâtre finement grenue, en même temps qu'une densité plus forte et une malléabilité moindre.

Le cadmium ressemble beaucoup au zinc : la densité 8,69 du métal martelé descend jusqu'à 8,52 suivant qu'on le recuit plus ou moins; flexible à la température ordinaire et malléable, il devient très cassant quand on le chauffe un peu fortement ; bref l'ensemble de ses propriétés varie, comme pour le zinc, en même temps que sa densité.

Quand on chauffe un fragment d'aluminium on le voit, un peu avant la fusion, prendre une apparence singulière, il devient friable et s'écrase sous la moindre pression ; sa structure est alors grenue, il ressemble à une agglomération de petits grains sphériques, très faiblement liés entre eux et cette structure persiste quand on laisse le métal se refroidir et reprendre sa solidité primitive ; il en résulte que quand on veut forger de l'aluminium il convient de ne pas dépasser une certaine température (indiquée pratiquement par la volatilisation complète, sans décomposition, d'une goutte d'huile à graisser déposée à la surface), en chauffant davantage la

matière à forger se réduirait en quelque sorte en poussière, sous l'action du marteau.

Le fer peut exister sous deux états moléculaires distincts : Gore avait remarqué qu'un fil de fer abandonné au refroidissement à partir du rouge clair, ne fait pas un retrait régulier, et que vers le rouge un peu sombre, ce retrait était brusquement interrompu par un allongement momentané ; Barrett, qui a vérifié le fait, a constaté en outre le phénomène inverse, c'est-à-dire un raccourcissement passager se produisant pendant le chauffage à peu près à la même température que l'allongement anormal pendant le refroidissement ; en opérant dans l'obscurité on voit le fil remonter du rouge sombre au rouge clair en même temps que survient l'allongement momentané.

De son côté M. Pionchon, en étudiant les variations de la chaleur spécifique du fer jusqu'à 1500 degrés, a remarqué que les quantités de chaleur nécessaires pour élever de zéro à 1 degré la température d'un gramme de fer, varient d'une manière remarquable et que pendant l'échauffement du métal il y a deux absorptions anormales de chaleur ; la première de $5^{cal},3$ par gramme entre 660 et 720 degrés, la seconde entre 1000 et 1050. M. Osmond a observé de son côté que lorsqu'on étudie le refroidissement du fer pur le thermomètre s'arrête brusquement vers 855 degrés, et fait à cette température une station prolongée, puis il reprend brusquement sa marche descendante avec une légère tendance à monter aussitôt après l'arrêt ; un refroidissement progressif commence vers 750 degrés, présente un premier maximum principal entre 737 et 720 degrés, un deuxième maximum secondaire entre 708 et 702 degrés, et prend fin vers 690 degrés.

Ces arrêts dans le refroidissement, qui se produisent à certaines températures (*points critiques*), sont dus à un dégagement de chaleur et correspondent à d'autres phénomènes concomitants ; l'apparition du magnétisme coïncide avec le point critique inférieur (740°-700°), et vers le point critique supérieur (855°) M. Le Chatelier a trouvé un changement brusque dans la loi de dilatation du fer. Il y a donc ici une véritable transformation moléculaire qui conduit à considérer

deux états différents du fer : l'état β au-dessus du point critique supérieur, l'état α au-dessous du point critique inférieur. Sous l'état β, que le fer possède au-dessus de 855°, il est dur et cassant ; sous l'état α, que le même fer garde au-dessous de 700°, il est malléable ; la variété β se produit par l'action de toute pression mécanique appliquée au-dessous du rouge très sombre et produisant une déformation permanente ; entre 700° et 855° le métal contient un mélange de fer sous ses deux états moléculaires α et β.

II. MODIFICATIONS DISCONTINUES DES PROPRIÉTÉS. — **Action de la chaleur.** — Les variations qui procèdent par sauts brusques se rattachent principalement à des faits de polymorphisme et accompagnent souvent des changements dans la forme cristalline du corps considéré, un des exemples les plus nets est fourni par l'étain ; nous avons dit que suivant les actions mécaniques auxquelles il a été soumis, sa densité oscille entre 7,17 et 7,30 et que ses propriétés éprouvent des modifications continues correspondantes ; mais le froid produit sur lui une transformation remarquable et d'une tout autre importance. Quand on refroidit aux environs de — 40° des morceaux d'étain plongés dans un bain d'alcool, ils se recouvrent bientôt d'excroissances gris d'acier qui deviennent des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles ; le métal devient gris, terne, fragile ; en perdant son éclat métallique, il augmente considérablement de volume et sa densité s'abaisse au voisinage de 5,8 ; sous les plus légères influences il se fendille et tombe en poussière. On voit combien les propriétés se sont modifiées, en même temps que la densité diminuait d'un cinquième environ de sa valeur. D'ailleurs soumis à l'action de la chaleur cet étain perd sa teinte grise et le métal reprend son éclat habituel en même temps qu'il éprouve une contraction notable : si l'on prend deux vases identiques remplis d'une même quantité d'étain pulvérulent modifié, et que l'on chauffe doucement l'un d'eux, le volume du métal qu'il contient diminue d'environ un cinquième, tandis que celui de l'autre ne change pas.

M. Schertel a signalé le cas de bagues et de médailles

d'étain qui avaient séjourné 3 à 4 siècles dans une boîte en bois placée à l'intérieur d'une niche murée de la cathédrale de Freiberg. Tous ces objets, sauf cinq bagues demeurées intactes, avaient subi la modification grise ; ils étaient devenus gris de plomb et si cassants, que le plus léger choc suffisait à les fendiller et à les faire tomber en poussière ; cet étain avait pour densité 5,797 et s'est transformé en étain ordinaire à la température de 59 degrés. Fritsche a cité le fait d'un grand nombre de boutons d'uniforme en étain qui, déposés dans un magasin de Russie, furent, au moment d'une inspection, trouvés transformés en une masse informe de métal pulvérulent dont la densité était 5,952 et qui, à 35°, prit une couleur plus claire et se transforma en métal ordinaire. Les employés russes des entrepôts d'étain savent que, sous l'influence d'une température très basse, les blocs du métal deviennent cassants, à surface boursoufflée ; les uns offrent par places un aspect granuleux ou sableux, les autres se transforment en matière filamenteuse et parfois la surface de certains fragments est recouverte d'aiguilles cristallisées. L'étain ainsi modifié est devenu gris en perdant son éclat métallique ; il le reprend et perd la teinte grise quand on le chauffe, en même temps qu'il diminue considérablement de volume.

Tous les négociants des pays froids connaissent d'ailleurs la transformation de l'étain blanc, en poudre grise, sous l'influence d'un froid extrême, transformation qui s'opère non seulement sur des saumons de métal, mais sur tous les objets fabriqués ; MM. Cahen et Van Eyk ont constaté que la transition est beaucoup facilitée par l'addition d'une solution du chlorure double $Sn\,Cl^4, 2Az\,H^4\,Cl$; en se servant de la méthode dilatométrique ils ont fixé la température de transformation de l'étain gris en étain ordinaire entre 10 et 20° et la méthode électrique leur a donné 20° sous la pression atmosphérique, de sorte que, sauf pendant les jours très chauds, tout l'étain serait dans un état d'équilibre plus ou moins instable ; les auteurs ont construit une courbe (fig. 21) sur les températures en abscisses en prenant pour ordonnées les vitesses de transformation, et elle montre que cette vitesse passe par un maximum au voisinage de — 48°. Ils ont conclu de leurs

expériences : 1° que l'étain blanc sec commence à — 70° à se transformer en étain gris ; 2° que la vitesse de transformation augmente beaucoup quand le métal blanc est mélangé avec un peu de métal gris ; 3° que la présence du chlorure double d'étain et d'ammonium augmente aussi cette vitesse, de sorte que les conditions les plus favorables à la transformation sont celles où le métal blanc se trouve en présence à la fois de chlorure double et d'un peu de métal déjà transformé.

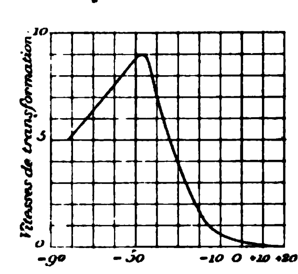


Fig. 21.

Ainsi l'étain, outre les modifications continues et faibles de ses propriétés, peut éprouver une transformation brusque, qu'accompagne un changement notable de l'ensemble de ses qualités ; nous allons constater que bien d'autres métaux se comportent de même. L'ensemble des propriétés de l'un d'eux, au lieu de présenter seulement une série de variations continues comprises entre certaines limites, offre souvent plusieurs séries de ces variations continues, séparées l'une de l'autre par un intervalle plus ou moins étendu.

La densité du cuivre peut éprouver des variations continues entre 8,92 et 8,95 qui correspondent à des changements continus et faibles des autres propriétés du métal suivant qu'il a été martelé, fondu, etc... ; mais il existe aussi une nouvelle variété de ce corps dans laquelle la densité est brusquement descendue à 8 seulement : c'est celle que M. Schützenberger (*Comptes-rend.* t. LXXXVI, p. 1265) a obtenue en électrolysant une solution à 10 pour 100 environ d'acétate de cuivre dans l'eau. Ici le rapport des densités est voisin de $\frac{9}{8}$ et les propriétés du métal considéré sous ses états correspondants sont toutes profondément différentes. Le cuivre de M. Schützenberger est en plaques cassantes, tout à fait dépourvues de malléabilité, et se laissant broyer facilement en poudre impalpable ; leur couleur rouge est moins foncée que celle du cuivre ordinaire ; exposées à l'air, elles s'oxydent très

rapidement à la surface, s'irisent des plus belles nuances et, en quelques minutes, deviennent bleu indigo foncé; pulvérisées, puis exposées au contact de l'oxygène atmosphérique, elles l'absorbent à la température ordinaire en se changeant en oxyde noir, cette oxydation est instantanée dans l'eau aérée chaude ; l'acide azotique étendu de 10 volumes d'eau l'attaque d'une façon caractéristique en donnant du protoxyde d'azote presque pur, tandis qu'il est sans action sur le cuivre ordinaire. Le métal à faible densité se change du reste en métal habituel sous l'influence de la chaleur, et la transformation peut même avoir lieu à la température de 15° ; elle s'effectue avec un dégagement de chaleur notable accompagné d'une augmentation de densité, et dès lors le cuivre revenu à sa forme la plus commune, fournit du sous-oxyde, quand on le soumet à l'action de corps oxydants, avant de se changer en oxyde noir. Le métal déposé par électrolyse dans les conditions précitées diffère donc singulièrement du cuivre fondu.

Un grand nombre de métaux conservent des traces profondes de la façon dont ils ont été obtenus, et ils peuvent, suivant leur origine, posséder des propriétés fort différentes.

— Quand on électrolyse une solution de potasse en prenant comme anode une lame de plomb, il se dégage de l'hydrogène à la cathode, du plomb se dissout et bientôt se dépose à son tour sous la forme d'une volumineuse éponge grise qui, lavée et séchée dans le vide, donne un métal que le contact de l'air, à la température ordinaire, transforme en moins d'une heure en oxyde jaune cristallin. Le plomb fondu, au contraire, se ternit assez rapidement à froid par l'oxygène atmosphérique. mais l'oxydation demeure tout à fait superficielle.

— L'électrolyse de solutions de chlorure, bromure, iodure d'antimoine par un courant faible et constant, a donné à Gore un métal doué de propriétés toutes spéciales : celui qui provient de l'électrolyse du chlorure est en plaques brillantes, blanc d'argent qui font explosion par le choc, ou quand on les frotte avec un corps dur, en donnant un dégagement de chaleur et quelquefois de lumière; ce phénomène a lieu brusquement entre 95 et 100 degrés, ou bien quand on touche le métal froid avec un fil chauffé au rouge; il détone sous l'eau à

75 degrés environ. Le métal préparé avec le bromure ou l'iodure d'antimoine a des propriétés analogues, un peu différentes, mais qui ne sont en rien celles de l'antimoine ordinaire; ces expériences ont d'ailleurs besoin d'être reprises, le métal modifié n'est vraisemblablement pas pur, car sa détonation est accompagnée de la production de fumées blanches dues à la volatilisation de chlorure qui a été retenu par l'antimoine déposé au pôle négatif.

— Quand on chauffe de l'argent dans l'hydrogène toutes ses propriétés se modifient à partir de 650 degrés ; la résistance électrique s'accroît rapidement et après refroidissement, le métal est devenu si fragile qu'on ne peut plier, sans les rompre, des fils d'un quart de millimètre de diamètre ; en même temps il a pris un aspect terne et son point de fusion est descendu de 954 à 915 degrés. Comme ces phénomènes n'ont pas lieu quand on chauffe l'argent dans un gaz autre que l'hydrogène, il est vraisemblable qu'au rouge celui-ci est absorbé par l'argent en donnant un corps qui se détruit à mesure que la température s'abaisse, de sorte que le métal refroidi ne retient pas une quantité appréciable d'hydrogène, et qui laisse le métal avec des propriétés qui diffèrent de celles de l'argent fondu, puis laminé par exemple.

De son coté, M. Berthelot a mis en lumière l'existence de diverses modifications allotropiques de l'argent en dissolvant ce métal pris sous ses différents états, dans un même poids de mercure, employé comme liquide calorimétrique ; la différence entre les quantités de chaleur observées est égale à la chaleur de transformation des états expérimentés ; il a trouvé ainsi pour 108 gr. d'argent :

1. — Argent battu, en feuilles minces, dégage. . . .	+ 2cal. 03
2. — Argent produit par la désagrégation du précédent dans l'oxygène à 500°, dégage	+ 0, 47
3. — Argent cristallisé en belles aiguilles, séparé par électroylse, dégage.	+ 0, 10
4. — Argent précipité de l'azotate par le cuivre. . .	+ 1, 19
4bis — Argent précipité de la même manière et séché à 120°	+ 0, 76
5. — Argent précédent d'abord grisâtre ; porté au rouge sombre il devient blanc, brillant et dégage	+ 0, 08

Ces nombres établissent l'existence de 4 états allotropiques de l'argent ; les nos 3 et 5 paraissent identiques, 1, 2 et 3 représentent des états stables au rouge sombre et non identiques, entre lesquels il existe des différences notables d'états moléculaires. La différence thermochimique de ces états, concourant à une même réaction, peut s'élever, pour un atome d'argent, à 2 calories, ce qui fait pour la formation de l'oxyde Ag^2O un écart de 4 calories, qui devient égal à 8 pour l'oxyde Ag^4O ; on voit que ces états de l'argent, sauf un, le n° 5, ne répondent pas au chiffre + 7,0, chaleur de formation ordinairement indiquée pour l'oxyde Ag^2O [C. R. *132*, 234].

M. Berthelot a constaté de plus que ces états allotropiques de l'argent sont capables, quand on les oppose l'un à l'autre, de produire un courant électrique. En opposant à l'argent en feuilles (argent amorphe), l'argent modifié vers 500° par l'action de l'oxygène ; l'argent précipité par le cuivre à froid ; ce même argent après qu'il a été chauffé ; l'argent cristallisé, on observe dans tous les cas la production d'un courant, et l'argent en feuilles joue le rôle positif vis-à-vis les autres variétés, ce qui est conforme au signe thermique des chaleurs de transformation, puisque c'est cet argent en feuilles qui a la chaleur d'oxydation la plus grande. Le courant ainsi développé ne reste pas constant, il s'affaiblit rapidement, en moins d'une minute, jusqu'à une valeur presque fixe, puis celle-ci diminue plus lentement et, au bout de 4 à 5 minutes, l'aiguille du galvanomètre revient au zéro ; la surface des deux échantillons de métal paraît être alors devenue identique par suite de la précipitation sur une des électrodes, d'une couche d'argent sous le même état que celui de l'autre électrode, ou peut être par l'effet d'une transformation superficielle de l'une d'elles, déterminée par l'action du courant.

On sait d'ailleurs que, suivant les conditions de son action, un courant précipite un même métal sous des états différents, tantôt cristallisé et non adhérent à la surface de l'électrode, tantôt amorphe et adhérent en couche continue et brillante, effet qu'on a surtout pour but de réaliser dans les opérations industrielles de la galvanoplastie avec des

métaux comme l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, l'étain, le nickel, le fer, etc.

— En électrolysant une solution de protochlorure de *chrome*, Bunsen a obtenu ce métal en plaques minces de 50 millimètres carrés de surface, brillantes, polies sur la face en contact avec l'électrode de platine et très friables ; quand on se sert comme électrolyte d'une solution aqueuse et acide d'alun de chrome, le métal forme un dépôt qui, sur la surface de l'électrode, possède un beau brillant ; dans certaines conditions, il est en petits cristaux groupés de manière à former des feuilles de fougère ; ce chrome est très dur, blanc bleuâtre, il résiste aux agents atmosphériques et n'est attaqué ni par la potasse, ni par les acides sulfurique et azotique concentrés. Quand on électrolyse une solution de 160 gr. de chlorure chromique cristallisé dans 740 gr. d'eau et 100 d'acide chlorhydrique en se servant d'un courant de 8 volts, avec une densité de 0 amp.,15 par centimètre carré, on obtient, sur une électrode de platine, le chrome métallique sous la forme d'un dépôt adhérent, gris d'acier ne renfermant que 2 millièmes d'impuretés. Ce métal est très dur, inaltérable à l'air à la température ordinaire ; l'acide sulfurique, l'acide azotique, la potasse concentrée ne l'attaquent pas ; au rouge il se recouvre dans l'air d'une légère couche d'oxyde vert.

Le chrome préparé au four électrique peut être limé avec facilité, il prend le poli et le brillant du fer tout en étant un peu plus brillant que lui ; il se ternit légèrement dans l'air humide, et brûle dans l'oxygène vers 2000 degrés, en donnant de brillantes étincelles ; vers 700 degrés sa limaille devient incandescente dans la vapeur de soufre et se change en sulfure.

Bien différent est le métal retiré de ses amalgames par distillation dans le vide ou dans l'hydrogène. Si la distillation a eu lieu au-dessous de 300 degrés, le chrome est pyrophorique, il s'enflamme spontanément à l'air et devient incandescent en absorbant ses deux éléments à la fois, donnant un mélange d'oxyde et d'azoture ; il se combine à froid, avec l'acide sulfureux, en devenant incandescent ; légèrement chauffé dans un

courant d'azote, d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone, il les absorbe en même temps que la température s'élève au rouge vif. Quand la distillation a été faite vers 355°, le métal est noir, amorphe, très peu agglutiné, il ne s'enflamme plus dans l'air qu'après avoir été légèrement chauffé; au rouge sombre seulement, il décompose l'acide carbonique en se changeant en sesquioxyde; il est enfin bien plus oxydable que le chrome de H. Sainte-Claire Deville, préparé en réduisant le sesquioxyde par le charbon, car il se dissout dans les acides sulfurique et azotique étendus. Une fois qu'il a été calciné, il reprend les propriétés du chrome obtenu à température élevée, il est devenu à peu près inaltérable à l'air et n'agit plus, que s'il est assez fortement chauffé, sur les acides sulfureux et carbonique, ainsi que sur l'oxyde de carbone.

— En distillant l'amalgame de *fer* à une température peu supérieure à 350°, ainsi que l'ont indiqué Schönbein et Joule, on obtient un fer pyrophorique qui décompose l'eau à 100° ; il devient incandescent au contact de l'oxygène de l'air, même après avoir été soumis au vide de la pompe de Sprengel, pour enlever les dernières traces de l'hydrogène qu'il pouvait retenir.

— Le *molybdène* préparé en distillant son amalgame dans le vide à basse température, a, lui aussi, des propriétés bien différentes de celles du métal obtenu autrement : il est pyrophorique et s'enflamme à l'air en donnant des oxydes qui se volatilisent en partie sous l'influence de la chaleur dégagée par l'oxydation ; il absorbe intégralement l'acide sulfureux en devenant incandescent, formant du sulfure de molybdène et des oxydes ; légèrement chauffé dans l'oxyde de carbone, il donne lieu à une émission de lumière avec production d'oxydes et mise de charbon en liberté ; à froid il décompose le bioxyde d'azote en absorbant à la fois l'oxygène et l'azote, ce qui dégage assez de chaleur pour rendre la masse incandescente, mais il suffit de le chauffer au-dessus de 400 degrés pour que ces propriétés disparaissent. Le molybdène fondu est, au contraire, à peu près inaltérable à l'air au-dessous du rouge sombre et dans l'oxygène pur il brûle seulement entre

500 et 600 degrés ; il est d'ailleurs aussi malléable que le fer, se lime et se polit facilement.

L'électrolyse d'une solution de chlorure uraneux fournit un amalgame très altérable qui, distillé dans le vide à 240° environ, perd son mercure et laisse de l'uranium pyrophorique, brûlant à l'air avec de vives étincelles en se changeant en oxyde.

— L'amalgame de *manganèse* à 4 0/0 distillé à 440° dans un courant d'hydrogène bien pur, laisse le métal sous la forme d'une masse poreuse gris noirâtre, très légère, se réduisant en poudre sous la pression du doigt ; l'eau l'attaque lentement à froid, plus rapidement à chaud, la moindre humidité l'oxyde, ce qui rend sa conservation au contact de l'air très difficile ; il brûle facilement dans l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide sulfureux. Quelques parcelles de cette poudre, projetées dans une flamme, y lancent des étincelles très brillantes ; il déflagre avec vivacité au contact de quelques gouttes d'acide azotique fumant et les acides étendus le dissolvent avec un vif dégagement d'hydrogène. Si la distillation est faite en ne dépassant que très peu la température d'ébullition du mercure, le manganèse est encore plus oxydable, il constitue alors une poudre noire dont les parcelles deviennent incandescentes dès qu'on les met au contact de l'air.

Ce ne sont pas là les propriétés du métal préparé à haute température et fondu ; celui-ci est plus dur que l'acier, et inaltérable à l'air sec, tout en s'oxydant facilement à l'air humide ; sa cassure est inégale, blanc grisâtre, et sa densité est 7,39 à 22° ; pulvérisé il ne brûle pas dans l'oxyde de carbone ni dans les acides carbonique ou sulfureux.

On voit que, d'une manière générale, les métaux retirés à basse température de leurs amalgames présentent une activité chimique toute différente de celle des métaux fondus ; certaines considérations théoriques permettent de se rendre compte de ce fait : d'après M. Raoult, l'étude de l'abaissement de la tension de vapeurs d'un liquide dans lequel on a fait entrer un corps solide en dissolution, permet de découvrir à quel état d'agrégation se trouve le corps dissous à la température de l'expérience ; et de cette méthode qui d'ailleurs ne conduit

pas toujours aux mêmes résultats que ceux fournis par la cryoscopie, M. Ramsay a déduit, qu'à la température d'ébullition du mercure, les métaux dissous dans ce liquide ont en général un poids moléculaire égal à leur poids atomique, ce qui indiquerait que leurs molécules sont dissociées et qu'elles se trouvent dans le mercure à l'état d'atomes. Comme l'étude que G. Meyer a faite des forces électromotrices des amalgames confirme ce résultat, on peut admettre qu'à froid et aussi à la température d'ébullition du mercure, les métaux sont dissous à l'état atomique dans ce métal ; or, si l'on fait disparaître le mercure par distillation à basse température dans le vide, et si la désagrégation de la molécule persiste, le résidu obtenu sera le métal à l'état atomique, ou bien il subira une polymérisation plus ou moins intense suivant sa nature et les conditions de l'expérience.

M. Güntz voit une confirmation de cette hypothèse dans le fait que la chaleur d'oxydation du manganèse retiré de l'amalgame, est plus considérable que celle du produit fondu ; il a trouvé en effet :

$$M_n \text{ pyrophorique} + O = M_nO \text{ précipité} + 98^{\text{cal.}},6$$

Quand cette matière a été chauffée au rouge sombre dans le vide, elle n'est plus pyrophorique et donne :

$$M_n \text{ non pyrophorique} + O = M_nO \text{ précipité} + 98^{\text{cal.}},2$$

Thomsen a trouvé d'autre part pour le manganèse fondu

$$M_n \text{ fondu} + O = M_nO \text{ précipité hydr.} + 95^{\text{cal.}},5$$

d'où l'on tire :

$$M_n \text{ pyrophorique} = M_n \text{ fondu} + 3^{\text{cal.}},8$$
$$M_n \text{ non pyrophorique} = M_n \text{ fondu} + 3^{\text{cal.}},4$$

Cette différence est importante pour la statique chimique, car le nombre qui détermine le sens d'une réaction est évidemment celui qui correspond à l'état atomique du métal, si l'on admet qu'il est à cet état dans les sels.

Quoi qu'il en soit, il est tout à fait raisonnable de penser que les métaux fondus sont des matières condensées, formées avec dégagement de chaleur, depuis leur état atomique, et c'est ce qui fait que leurs propriétés ne répondent pas à leurs constantes thermiques ; c'est ainsi que le manganèse fondu dont la chaleur d'oxydation est 90,9, pour MnO anhydre, voisine de celle des métaux alcalins, est cependant assez peu altérable à l'air et ce n'est que lorsqu'il est à l'état atomique, ou à un degré peu avancé de polymérisation que ses réactions prennent une intensité qui correspond à celle de la chaleur dégagée ; le travail préliminaire nécessaire pour dépolymériser un métal fondu et l'amener à un état sous lequel il puisse réagir est souvent un obstacle aux réactions qui devraient se produire eu égard aux chaleurs dégagées. Il est probable que les métaux pyrophoriques obtenus par la réduction de quelques oxydes à l'aide de l'hydrogène et à température aussi basse que possible, sont eux-mêmes dans un état de condensation bien moins intense que celui des métaux qui ont été fortement chauffés.

II. — Etude des transformations allotropiques d'un métal. — Les modifications isomériques d'un métal deviennent évidentes quand elles se traduisent au dehors par des manifestations extérieures telles que des différences de forme cristalline, un état pulvérulent, une structure spéciale, etc., elles sont moins faciles à apercevoir lorsqu'elles se produisent dans une masse métallique compacte et sous des influences telles que des variations de température, etc., on peut dans ce cas cependant les reconnaître à l'aide de deux méthodes principales.

Méthode du refroidissement. — Cette méthode imaginée par Regnault est devenue d'un emploi très général pour l'étude des phénomènes internes dont les métaux peuvent être le siège ; elle consiste à chauffer le corps considéré puis à l'abandonner à un refroidissement progressif dont on suit les phases avec attention. On représente les observations en prenant pour abscisses les températures successives du métal étudié et pour ordonnées les temps croissants que met le ther-

momètre à s'abaisser d'un même nombre de degrés; si la courbe affecte une allure régulière, elle n'indique rien de particulier, mais si elle présente des accidents, tels qu'un renflement, une dépression, une flèche aiguë, on est immédiatement averti par là que, pendant le refroidissement, il est survenu un ralentissement, une accélération ou un arrêt; chaque perturbation de la courbe révèle un dégagement ou une absorption de chaleur et indique, qu'à la température considérée, il s'est produit dans le métal soumis à l'expérience un phénomène intérieur.

Nous avons cité les faits d'allongement ou de *recalescence* que l'on observe lors du refroidissement du fer; l'étude faite sur du fer électrolytique à l'aide de la méthode qui vient d'être indiquée, donne une courbe qui montre l'existence de deux dégagements de chaleur principaux;

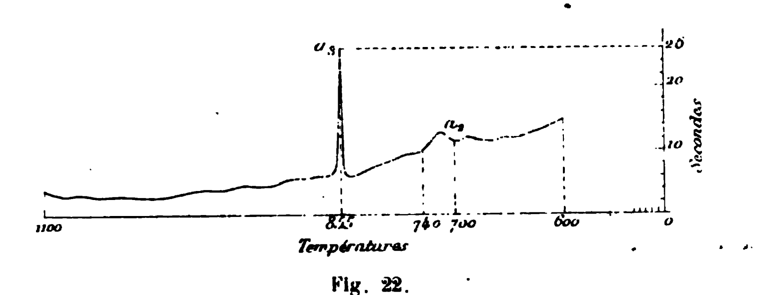


Fig. 22.

l'un a_3, brusque, à 855° (fig. 22) correspondant au point critique supérieur, l'autre a_2, progressif, entre 700° et 740° correspondant au point critique inférieur qui, d'après les recherches de M. Osmond, coïncide avec l'apparition du magnétisme: ces deux points a_3 et a_2 correspondent chacun à une modification moléculaire du fer qui est à l'état que nous avons désigné par β au-dessus de a_3, à celui que nous avons appelé α au-dessous de a_2.

L'application de la méthode du refroidissement se fait en se servant d'un four à tube chauffé par un chalumeau à gaz; son petit volume lui permet de se refroidir avec une rapidité suffisante et, quand on veut étudier l'influence de la vitesse du refroidissement, on peut faire varier cette vitesse dans des

limites assez étendues, suivant qu'on ôte ou non le couvercle du four et suivant qu'on laisse ou non marcher la soufflerie pendant le refroidissement ; les températures se mesurent à l'aide du couple thermo-électrique (platine et platine rhodié à 10 °/₀) de M. Le Chatelier, et les temps à l'aide d'un dérouleur de télégraphe Morse employé comme chronographe ; il est assez précis, quoique la vitesse du ruban de papier décroisse à mesure que le ressort se détend.

Le métal est pris sous la forme d'une barrette carrée de 6 × 6 × 30 centimètres, par exemple, dans laquelle on pratique un petit logement de forme convenable, pour recevoir le couple ; sur cette barrette, on en place une autre semblable, on ficelle le tout ensemble au moyen de deux fils de fer et on isole les fils du couple à l'aide de tuyaux de pipe ; le métal est placé dans le tube de porcelaine de façon telle que la soudure du couple vienne au centre du four et on bouche les extrémités de ce tube avec des tampons d'amiante serré. Quand tout est prêt, on allume le feu et on chauffe jusqu'à la température voulue, puis on ferme les robinets à gaz et à air et on note, pendant le refroidissement, l'heure précise à laquelle le trait noir de l'index lumineux passe sur chacune des divisions de l'échelle ; on a ainsi tous les éléments pour la construction de la courbe.

Méthode de la résistance électrique. — La détermination des résistances électriques peut être employée pour étudier les transformations moléculaires que les métaux sont susceptibles d'éprouver à des températures plus ou moins élevées. On représente graphiquement les expériences en prenant les températures comme abscisses, et en portant en ordonnées les résistances exprimées en ohms et rapportées à des fils d'un mètre de long et de un millimètre de diamètre. Si les courbes ne sont pas régulières elles mettent très nettement en évidence, par les points singuliers qu'elles présentent, les transformations moléculaires du métal ; c'est ainsi que M. Hopkinson a retrouvé en mesurant la résistance électrique du fer, les deux points de transformation a_3 a_2 découverts par M. Osmond dans le fer doux, il les place à 855° et à 815° et les expé-

riences de M. Le Chatelier sur le même sujet, l'ont conduit à admettre les nombres 855° et 820°.

Quand les métaux ne subissent aucune modification moléculaire avant leur fusion, les courbes qui représentent les variations de leur résistance électrique avec la température sont très régulières et sont des fonctions linéaires de cette température: tel est le cas pour le platine, le cuivre, l'argent; leurs résistances exprimées en ohms sont, d'après M. Le Chatelier :

Platine	$0{,}140 + 0{,}000325\ t$
Cuivre	$0{,}032 + 0{,}000101\ t$
Argent	$0{,}023 + 0{,}000105\ t$

et les courbes sont sensiblement des lignes droites (fig. 23) que l'introduction de petites quantités de matières étrangères dans le métal déplace parallèlement à elles-mêmes.

Mais beaucoup de métaux se comportent comme le fer et présentent des transformations brusques, se produisant à des températures bien déterminées, auxquelles les résistances électriques éprouvent des variations brusques dans leur loi d'accroissement; leur valeur absolue ne subit d'ailleurs aucun changement en passant par un point de transformation comme elle le fait aux points de fusion, les courbes de la fig. 23 donnent des exemples de ces phénomènes : celle du nickel montre vers 340° un point anguleux très net; celle du zinc en présente un vers 360° et à ces points correspondent les transformations moléculaires du nickel et du zinc.

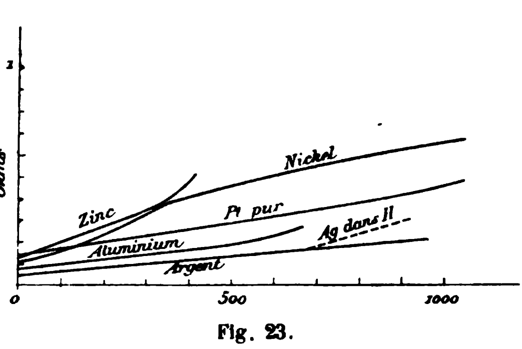


Fig. 23.

La courbe de l'argent offre une particularité intéressante. Lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène, ses propriétés mécaniques ne sont pas modifiées et la courbe de résistance

reste parfaitement rectiligne, mais quand l'opération se fait dans l'hydrogène, les propriétés du métal se transforment à partir de 650° et la résistance électrique s'accroît plus rapidement que dans l'oxygène. Nous avons déjà dit en quoi consistent ces changements de qualités qui proviennent vraisemblablement de ce que l'argent a contracté avec l'hydrogène une combinaison instable ; celle-ci, en se détruisant, a déterminé chez ce métal une modification moléculaire qu'accuse la courbe de résistance électrique.

Il résulte en définitive de tout ce qui précède que les faits d'isomérie viennent incessamment modifier les propriétés des métaux ; ils apportent dans les réactions, auxquelles ils sont susceptibles de donner lieu, des perturbations qui, sans changer l'allure générale des phénomènes, en font varier cependant plus ou moins les détails.

CHAPITRE IV. — DE LA NATURE DES MÉTAUX

Les chimistes ont été depuis longtemps conduits à constater que parmi les corps qu'ils étudient, il en est qui peuvent être séparés en un certain nombre d'autres, et que lorsqu'on a épuisé sur eux tous les procédés connus de décomposition, ceux qui restent sont toujours les mêmes; ces derniers sont en petit nombre, et jusqu'à ce jour ils ont résisté à tous les efforts tentés en vue de les décomposer. Pour cette raison ils ont été qualifiés de *corps simples*, le nom de *composés* étant réservé à tous les autres ; les métaux font tous partie des corps simples.

Il est naturel de se demander ce que sont les corps simples ? Ne sont-ils que des composés analogues à tous les autres, mais bien plus difficiles à séparer en leurs constituants par nos moyens ordinaires ? ou bien offrent-ils quelque propriété spéciale qui les caractérise et qui en fait vraiment un groupe à part? La question n'est pas à examiner pour les métaux seuls, aucune ligne de démarcation ne pouvant être, comme nous le verrons en parlant de leur classification, tracée entre eux et les métalloïdes, nous l'envisagerons donc au point de vue général des corps simples et nos conclusions seront applicables aux métaux en particulier.

Quand on observe la manière dont les composés se détruisent, on constate, nous le savons, que le poids de l'un deux est toujours égal à la somme des poids des substances en lesquelles il se sépare ; que de plus, les quantités des corps simples qui se combinent pour former une même substance, et qui sont invariables, conformément à la loi des proportions définies, sont entre elles dans des rapports qui sont des

multiples simples des rapports de leurs poids atomiques. On remarque, en outre, que, dans certaines séries de composés, les poids moléculaires de chaque terme de la série sont multiples d'un même nombre, les carbures éthyléniques, par exemple :

Ethylène	$(CH^2)^2 = 28$	$= 14 \times 2$
Propylène	$(CH^2)^3 = 42$	$= 14 \times 3$
Butylène	$(CH^2)^4 = 56$	$= 14 \times 4$
Amylène	$(CH^2)^5 = 70$	$= 14 \times 5$
Caprylène.	$(CH^2)^8 = 112$	$= 14 \times 8$
Décylène	$(CH^2)^{10} = 140$	$= 14 \times 10$
Ethalène	$(CH^2)^{16} = 224$	$= 14 \times 16$

ont pour poids moléculaires des multiples de 14 par des nombres entiers. Or il arrive qu'entre les poids atomiques de certains groupes de corps simples on trouve une relation du même genre ; par exemple :

Oxygène	O	$= 16$	$= 8 \times 2$
Soufre	S	$= 32$	$= 8 \times 4$
Sélénium	Se	$= 80$	$= 8 \times 10$
Tellure	Te	$= 128$	$= 8 \times 16$

ou bien des relations un peu moins simples, telles que :

Azote . . .	$= 14$	$= 14$
Phosphore.	$= 31$	$= 14 + 17$
Arsenic . .	$= 75$	$= 14 + 17 + 44$
Antimoine. .	$= 119$	$= 14 + 17 + 44 \times 2$
Bismuth . .	$= 207$	$= 14 + 17 + 44 \times 4$
Fluor . . .	$= 19$	$= 19$
Chlore . . .	$= 35,5$	$= 19 + 16,5$
Brome . . .	$= 80$	$= 19 + 16,5 \times 2 + 28$
Iode. . . .	$= 127$	$= 19 \times 2 + 16,5 \times 2 + 28 \times 2$
Magnésium .	$= 24$	$= 24$
Calcium . .	$= 40$	$= 24 + 16$
Strontium. .	$= 88$	$= 24 + 4 \times 16$
Baryum. .	$= 136$	$= 24 + 8 \times 16$
Plomb. . .	$= 208$	$= 24 \times 2 + 10 \times 16$

que l'on retrouve d'ailleurs chez des corps composés, tels que les carbures éthyléniques, en regardant le poids moléculaire de chacun d'eux comme la somme de deux ou de plusieurs autres :

$$\text{Caprylène} = 112 = 70 + 42 = 70 + 28 + 14, \text{ etc.}$$

Ces relations et bien d'autres du même genre pourraient porter à penser, comme l'a fait remarquer Dumas, que les poids atomiques des corps simples présentent peut-être, dans leur génération, quelques lois analogues à celles que l'on découvre dans la génération des nombres qui expriment les poids moléculaires des composés d'une série naturelle, telle que celle des carbures éthyléniques que nous venons de considérer; nous allons montrer qu'il n'en est rien.

Il convient de remarquer tout d'abord que les déterminations les plus récentes et les plus précises ne confirment pas la loi de Prout, qui voudrait que les poids atomiques des corps simples fussent des multiples de celui de l'hydrogène par des nombres entiers ; les poids atomiques ne sont pas en général des nombres entiers, pour les corps halogènes, par exemple, on a trouvé :

Fluor	= 19,05
Chlore.	= 35,453
Brome.	= 79,963
Iode	= 126,864

de sorte que les relations précédentes ne sont qu'approximatives ; mais même en les supposant rigoureuses, il ne faudrait encore y voir que des coïncidences de nombres, peut-être fortuites, et desquelles, en tout cas, on ne saurait donner, en l'état actuel de la science, aucune explication satisfaisante.

D'autre part, la considération des chaleurs spécifiques va nous conduire à reconnaître aux corps simples quelques propriétés qui leur sont particulières, que M. Berthelot a nettement mises en évidence, et que les corps composés ne présentent jamais.

Propriétés caractéristiques des corps simples. — Corps gazeux. — Examinons d'abord le cas des gaz. En

appelant *poids moléculaire* le poids d'un gaz qui, dans les mêmes conditions de pression et de température, occupe le même volume que 2 grammes d'hydrogène, c'est-à-dire 22lit,3 à zéro sous 760 millimètres, la loi de Dulong et Petit nous apprend que la chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire, ou *chaleur spécifique moléculaire* est la même pour tous les gaz simples, aussi bien à pression constante qu'à volume constant ; de plus, elle est sensiblement indépendante de la température et de la pression tant que celles-ci restent dans des limites permettant d'appliquer la loi de Mariotte. Pour l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, qui sont très éloignés de leur point de liquéfaction et assimilables à des gaz parfaits, la chaleur moléculaire est, à volume constant $K = 4,83$, à pression constante $C = 6,82$, de sorte que le travail extérieur de dilatation de ces gaz, qui, d'après la loi de Joule, est mesuré par la différence des deux chaleurs spécifiques, est égal à $6,82 - 4,83 = 1,99$ ou sensiblement à 2 calories.

Ainsi, à volume constant, il faut 4cal, 8 pour élever de un degré la température de la molécule d'un des gaz précédents; voyons quelle sera la quantité de chaleur absorbée par un gaz composé pour obtenir le même résultat :

Les gaz formés *sans condensation,* comme l'acide chlorhydrique et le bioxyde d'azote, possèdent une chaleur moléculaire égale à la somme de celle de leurs éléments, et indépendante de la température, tant que celle-ci ne dépasse pas 200°, ainsi que de la pression quand cette dernière reste faible ; cette chaleur moléculaire est égale à celle des gaz simples parfaits, soit 4,8 à volume constant, mais entre les deux sortes de gaz nous constatons une différence capitale. En effet la quantité de chaleur 4,8 qui, à volume constant, permet d'élever d'un degré la température du poids moléculaire H^2 ou deux grammes, d'hydrogène, produira le même effet sur le poids moléculaire HCl ou 36 gr. 5 d'acide chlorhydrique ; mais H^2 est le double de l'équivalent de l'hydrogène, tandis que HCl est à la fois le poids moléculaire et l'équivalent de l'acide chlorhydrique ; pour s'échauffer d'un degré, l'équivalent d'hydrogène absorbera donc 2,4 calories, et celui de l'acide chlorhydrique en exigera 4,8. La même constatation se fera sur les autres

gaz simples et sur leurs composés sans condensation, de sorte qu'il demeure acquis que *la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer d'un degré le poids équivalent d'un gaz composé, formé sans condensation, est le double de celle qu'il faut pour échauffer d'un degré le poids équivalent d'un gaz simple parfait.*

Pour les gaz formés *avec condensation*, tels que le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, etc., les choses se passent d'une façon toute différente : *leur chaleur spécifique moléculaire à pression constante, mesurée entre 0° et 200°, est toujours supérieure à celle (6, 8) qui appartient aux gaz simples parfaits*; les plus petites qui aient été observées sont en effet les suivantes :

Hydrogène sulfuré	8,3
Gaz ammoniac	8,6
Vapeur d'eau	8,65
Formène	9,5
Acide carbonique	9,6

Il est du reste aisé de se rendre compte qu'il doit bien en être ainsi :

Considérons en effet, avec M. Berthelot, un gaz formé par l'union de n molécules se réduisant à 2 après la combinaison (la molécule étant le volume occupé par le poids moléculaire, c'est-à-dire 22 litres,32 à zéro sous $0^m,760$), ce qui comprend tous les cas possibles d'après la loi de Gay-Lussac sur les densités des gaz. Théoriquement, c'est-à-dire en supposant la chaleur moléculaire à volume constant des gaz composés égale à la somme de celles de leurs éléments, elle serait représentée par $\frac{4,8}{2}n$; elle serait donc supérieure à 4,8 valeur commune aux gaz parfaits, toutes les fois que n serait plus grand que 2, ce qui est le cas de tous les gaz composés formés avec condensation.

A pression constante, et dans la même hypothèse, la chaleur moléculaire des gaz composés serait représentée par $\frac{4,8}{2}n + 2$ (2 calories exprimant très sensiblement le travail extérieur qui correspond à la dilatation pour un degré) ou par

6,8 + 2,4 (n — 2). On voit encore que si n surpasse 2, ce qui a lieu pour tous les gaz composés formés avec condensation, cette valeur dépasse nécessairement celle 6,8 qui convient aux gaz simples parfaits. Ces conclusions sont confirmées, comme on vient de le voir, par les valeurs expérimentales trouvées pour les chaleurs moléculaires des gaz composés formés avec condensation.

Ajoutons que, chez tous les gaz formés avec condensation, l'équivalent est, ou bien identique au poids moléculaire (gaz ammoniac, formène, etc.), ou bien la moitié seulement de ce poids (vapeur d'eau, hydrogène sulfuré, acide carbonique, etc.). Il en résulte que la chaleur spécifique rapportée à l'équivalent est encore, pour les gaz composés formés avec condensation, supérieure à celle qui correspond à l'équivalent des gaz simples; de sorte qu'en définitive *pour tous les gaz composés, qu'ils soient formés avec ou sans condensation, la chaleur spécifique rapportée à l'équivalent est toujours supérieure à celle d'un gaz simple*; la détermination des chaleurs spécifiques étant faite à température suffisamment élevée, pour qu'on puisse regarder comme parfaits les gaz que l'on considère.

Une autre propriété fondamentale vient encore distinguer les gaz simples véritables des gaz composés formés avec condensation; la chaleur moléculaire de ces derniers, toujours supérieure, comme on vient de le voir, à celle des gaz parfaits simples présente en outre le caractère de *croître rapidement à mesure que la température s'élève,* et cela dès le voisinage de 200 degrés, *ce qui est tout à fait différent de ce qui a lieu avec les gaz simples parfaits,* chez lesquels les variations de la chaleur spécifique ne deviennent appréciables qu'à des températures très élevées. Ainsi tandis que pour les gaz tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, la variation de la chaleur moléculaire, qui ne commence qu'au-dessus de 1600 degrés, reste toujours relativement petite, cette chaleur moléculaire ayant été trouvée à :

2800°	égale à	6,7
3200°	—	7,9
4000°	—	8,4
4400°	—	9,6

celle de l'acide carbonique à 200° est déjà égale à 10,6; elle continue d'augmenter à mesure que la température s'élève, devient égale à 18 vers 1800°, et son accroissement, même à basse température, se fait bien plus rapidement que celui de la chaleur spécifique des gaz normaux, au-dessus de 1600°.

Il résulte nettement de ces propriétés que les gaz simples ne sauraient être considérés comme des composés du même ordre que les gaz complexes qui résultent de leur combinaison. Si en effet l'un d'eux était un composé de cette nature, il faudrait tout d'abord, pour satisfaire à la loi de Dulong et Petit, qu'il fût formé sans condensation de ses éléments hypothétiques, puisque les gaz ainsi formés sont les seuls qui, à toute température, présentent, sous le même volume, une chaleur spécifique constante et égale à celle des gaz simples parfaits. Mais il faudrait, de plus, que la chaleur moléculaire de ce gaz répondît à un seul équivalent de la substance, puisqu'il serait un composé formé sans condensation; or, celle de tous les gaz simples correspond au double de leur équivalent; il y aurait donc contradiction entre les conséquences tirées de la mesure de la chaleur spécifique et celles déduites de la détermination de l'équivalent. Notre hypothèse n'est donc applicable à aucun des gaz simples; nul d'entre eux ne peut être constitué par la réunion d'un certain nombre de molécules des autres éléments gazeux connus, identiques ou différents.

— Voyons maintenant s'il existe des éléments polymères jouant le même rôle chimique que l'élément non condensé dont ils dérivent, c'est-à-dire constitués comme les polymères organiques dont l'équivalent et le poids moléculaire sont la somme des équivalents et des poids moléculaires de leurs composants.

M. Berthelot a fait remarquer que les observations relatives au phosphore, gaz tétratomique, à l'ozone triatomique, au soufre hexatomique, opposés à l'argon, à l'hélium, à la vapeur de mercure, gaz monoatomiques, montrent bien que des éléments polymères existent, mais que leur chaleur spécifique à volume constant est à peu près la même quand on la

rapporte au poids atomique de l'élément et par conséquent à l'équivalent de ce dernier.

Si nous comparons entre eux au contraire des gaz de même constitution moléculaire et dont les poids moléculaires soient à peu près multiples les uns les autres, tels que :

Hydrogène dont le poids moléculaire est		1×2	
Oxygène	— —	16×2	environ
Azote	— —	14×2	

nous voyons que si une molécule d'oxygène provenait de l'association de 16 molécules d'hydrogène, au même sens qu'une molécule de bioxyde d'azote provient de l'association d'un volume d'azote avec un d'oxygène, il faudrait qu'elle occupât un volume seize fois plus grand, car sans cela la chaleur spécifique de l'oxygène ne satisferait plus aux lois des chaleurs spécifiques des composés à volumes égaux ; la pression exercée par le poids moléculaire de l'oxygène devrait être 16 fois plus grande que celle de l'hydrogène. La molécule d'azote devrait de la même façon occuper, à pression égale, un volume quatorze fois plus grand que celui de l'hydrogène, ou, sous le même volume, exercer une pression quatorze fois plus forte.

Nous voyons donc que les lois des chaleurs spécifiques déterminées par l'expérience établissent, entre nos corps gazeux réputés simples et les combinaisons qu'ils peuvent produire, une différence profonde ; et celle-ci, au moins au voisinage des températures et des pressions ordinaires, est indépendante à la fois de la pression et de la température.

Corps solides. — Passons maintenant au cas des corps solides ; l'examen de leurs chaleurs spécifiques va nous conduire à des conclusions du même ordre.

En effet, *les corps simples, solides, analogues entre eux*, ceux qu'on réunit ordinairement dans la même famille, *ont la même chaleur spécifique sous des poids équivalents, tandis que la chaleur spécifique rapportée à l'équivalent, d'un composé solide, est la somme de celles des corps simples qui le constituent, ou au moins elle est très voisine de cette somme* ; ce caractère,

semblable à celui qu'ont présenté les gaz, s'applique aussi aux poids atomiques des éléments solides comparés à leurs chaleurs spécifiques, il ne permet pas de confondre un corps simple avec un composé dont la fonction chimique serait assez analogue pour qu'on soit conduit à ranger les deux corps dans la même famille.

Considérons par exemple, le soufre, le sélénium et le tellure, éléments semblables, dont les poids atomiques 16×2 ; 16×5 ; 16×8 sont multiples d'une même unité, et d'autre part les carbures éthyléniques : éthylène, amylène, caprylène, décylène, cétylène, etc., dont les poids moléculaires, identiques aux équivalents : 14×2 ; 14×5; 14×8; 14×10; 14×16, sont aussi des multiples d'un même nombre. Pour les deux séries de corps, les valeurs numériques des poids atomiques ou des poids équivalents sont absolument définies, au point de vue physique, par les densités gazeuses prises à températures convenables, au point de vue chimique, par l'analyse de leurs combinaisons avec un même élément tel que l'hydrogène, le chlore, etc. ; le parallélisme à ce point de vue est certainement très étroit entre les corps des deux séries, et l'on pourrait songer à s'appuyer sur ces analogies, pour comparer la série des corps simples à celle des corps composés. Mais tout rapprochement disparaît quand on envisage les chaleurs spécifiques ; celles du soufre, du sélénium, du tellure, prises à l'état solide sous l'unité de poids, sont en raison inverse de leurs poids atomiques, autrement dit, les chaleurs spécifiques atomiques de ces corps prises à l'état solide sont égales ; on trouve en effet qu'elles sont :

Pour	S = 32	5,68
—	Se = 79	6,04
—	Te = 118	6,06

au contraire, pour les carbures polymères précipités, les chaleurs spécifiques prises sous l'unité de poids, dans le même état physique (liquide), sont multiples les unes des autres ; elles croissent proportionnellement aux poids moléculaires.

Il y a donc un contraste complet entre les corps simples

à poids atomiques multiples les uns des autres et les composés polymères ; *la chaleur spécifique moléculaire qui, pour les éléments analogues à poids atomiques multiples d'une même unité est sensiblement constante, se trouve au contraire, dans les polymères, multiple de celle du corps non condensé pris sous le même état.*

Il n'est pas davantage possible d'accepter l'hypothèse dans laquelle un corps simple solide aurait un équivalent égal à la somme de ceux de deux autres éléments. Nos carbures éthyléniques offrent en effet précisément cette relation numérique, certains d'entre eux pouvant être représentés, comme nous l'avons remarqué déjà, par la somme de deux ou de plusieurs autres carbures plus simples s'associant pour former un corps du même ordre, possédant la même fonction chimique et nous pourrions les comparer, par exemple, aux métaux alcalino-terreux dont les poids atomiques présentent entre eux une relation tout à fait semblable :

Calcium	$Ca = 40 = 24 + 16$
Strontium	$Sr = 88 = 24 + 4 \times 16$
Baryum	$Ba = 136 = 24 + 7 \times 16$
Propylène	$(CH^2)^3 = 42 = 28 + 14$
Hexylène	$(CH^2)^6 = 84 = 28 + 4 \times 14$
Nonylène	$(CH^2)^9 = 126 = 28 + 7 \times 14$

Les carbures sont des corps analogues entre eux, comme le sont les trois métaux considérés, et il y a un parallélisme complet entre les composés que forment les deux séries de corps en s'unissant à divers éléments tels que H, Cl, Br, etc. ; mais ici encore les rapprochements disparaissent quand on envisage les chaleurs spécifiques moléculaires des corps pris sous le même état physique ; celles des métaux sont les mêmes, celles des composés sont sensiblement la somme de celles de leurs composants pris sous le même état ; dès lors la grandeur relative de ces chaleurs spécifiques suffit pour établir la complexité des carbures.

Ainsi l'étude des chaleurs spécifiques conduit à reconnaître des caractères positifs qui distinguent les corps simples de la chimie actuelle des composés proprement dits. Entre les

propriétés physiques des éléments et celles de leurs composés, il existe une opposition remarquable qui montre qu'aucun élément ne peut être envisagé comme une combinaison de l'ordre de celles que nous savons former. M. Berthelot remarque que ce contraste entre les chaleurs spécifiques des corps simples et celles des composés a une importance d'autant plus considérable, que la notion même de chaleur spécifique représente la traduction du travail moléculaire général par lequel tous les corps sont maintenus en équilibre de température les uns avec les autres.

Isoméries des corps simples. — Ceci posé, il convient de porter notre attention sur une circonstance très importante de l'existence des corps simples, sur les modifications isomériques ou les états allotropiques que ces corps sont susceptibles de présenter.

On a longtemps admis comme un axiome que l'identité de composition entraînait avec elle l'identité de propriétés, que la connaissance de l'équivalent ou du poids moléculaire d'une substance suffisaient pour la définir entièrement. Il fallut renoncer à cette opinion quand on découvrit des corps qui, tout en présentant la même composition centésimale, possédaient des qualités différentes ; Berzélius leur a donné le nom d'*isomères*, et les faits de cet ordre se multipliant à mesure qu'on étudia les diverses substances de plus près, on a bientôt été conduit à préciser davantage la notion d'isomérie et à distinguer des isomères de diverses espèces.

Nous avons montré combien les propriétés des métaux diffèrent, suivant qu'ils ont été fondus, forgés, laminés, écrouis, trempés, recuits, précipités, etc., et l'on a vu d'une manière générale que, pour différentes causes, les variations de chaque propriété considérée en particulier, peuvent se faire ou bien d'une façon continue entre des limites parfois très resserrées, parfois plus écartées, ou bien par sauts brusques plus ou moins accentués, les deux sortes de modifications, continues et discontinues, se rencontrant quelquefois en même temps dans le même corps. Ces phénomènes n'appartiennent d'ailleurs pas aux métaux seuls, ils se rencontrent également chez les autres corps simples.

Modifications continues. — Le phosphore insoluble par exemple peut, dans sa coloration, présenter toutes les nuances depuis une teinte jaunâtre jusqu'au rouge clair puis au rouge violacé très foncé, suivant qu'il a été porté à des températures de plus en plus hautes et sa densité se modifie en même temps que sa couleur ; elle s'élève graduellement depuis une valeur inférieure à 2,148 (qui correspond au phosphore préparé à 265°) jusqu'à une valeur supérieure à 2,34 (qui se rapporte au phosphore préparé à 580°), et en même temps que la densité s'accroît le phosphore, qui présentait d'abord l'aspect d'une poudre amorphe, s'agglomère, prend une structure de plus en plus cristalline et finit par se changer en cristaux parfaitement distincts.

Les gaz eux-mêmes sont sujets à des variations de cette espèce. On sait que vers les températures élevées, supérieures à 1600° ou 1800°, la densité des éléments halogènes obéit à une loi de variation qui n'est pas la même que celle de l'air, le rapport de leur densité à celle de l'air diminuant d'une façon progressive ; on a admis que ces phénomènes sont dus à la dissociation des molécules diatomiques de chlore, de brome, d'iode, normales à basse température et jusque vers 1000°, en molécules mono-atomiques qui finiraient par constituer entièrement ces gaz aux températures très élevées ; vers 1600° à 1800°, cette dissociation porterait sur la moitié environ des molécules de chlore, et pour l'iode elle tendrait à devenir totale. Les résultats auxquels on aboutit par l'étude des chaleurs spécifiques sont d'accord avec cette interprétation ; en effet, leur chaleur spécifique moyenne, à volume constant, entre zéro et 1800° s'élèverait à 15,3, qui est sensiblement le triple de celle 5,1 de l'hydrogène à 1800° ; elle aurait donc augmenté bien plus rapidement que celle des autres éléments, et se serait même accrue dans une proportion comparable à celles de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote, auxquelles elle était déjà à peu près égale entre zéro et 200°. L'étude de la variation des chaleurs spécifiques, aussi bien que celle des densités, amène donc à constater certain rapprochement entre les corps halogènes et les gaz composés formés sans condensation ; le chlore, par exemple, se comporte comme le ferait

l'ozone vis-à-vis de l'oxygène, si l'ozone était stable et formé avec dégagement de chaleur (*Thermochimie*, p. 40 et 86).

L'oxygène, l'azote, l'hydrogène, dont les chaleurs spécifiques sont sensiblement constantes jusque vers 1600 degrés éprouvent au contraire entre 2000 et 4000 degrés des variations très appréciables représentées par la formule :

$$C = 6,7 + 0,0016\,(t - 2800).$$

Ces variations montrent que ces gaz sont susceptibles d'éprouver comme les halogènes, mais à des températures bien plus élevées, un dédoublement moléculaire, et par conséquent que, suivant la température à laquelle on considère ces corps simples, ils peuvent se montrer à nous avec des propriétés bien différentes.

Modifications discontinues. — Le *soufre* nous donnera un premier exemple de propriétés se modifiant d'une façon discontinue, par sauts brusques ; sa densité, qui est égale à 1,98 quand il est prismatique, passe brusquement à 2,046 quand il devient amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone, et s'élève à 2,07 quand il cristallise en octaèdres. M. Gernez a montré qu'en même temps que ces transformations s'accomplissent, le point de fusion de ce corps varie de 112°,2 à 117°,4, suivant qu'il a été préparé dans telles ou telles conditions de température.

Il en est de même du *phosphore* ; quand il est incolore et transparent, sa densité est 1,83, sa forme celle d'un dodécaèdre rhomboïdal, son point de fusion 44°,2 ; il est soluble dans le sulfure de carbone, phosphorescent, vénéneux, etc. Quand il est rouge, sa densité est voisine de 2,2, il ne cristallise plus dans le système régulier, ne fond pas, est insoluble dans le sulfure de carbone et n'est pas vénéneux ; sous l'action de la chaleur, les deux variétés se transforment d'ailleurs l'une en l'autre, en obéissant à la loi des tensions de transformation.

Le *carbone* peut affecter la forme de diamant, avec une densité voisine de 3,5, et des formes dérivant du cube ; cette densité tombe brusquement à 2,2, dans le graphite dont les paillettes sont hexagonales ; elle se réduit à 1,4 environ pour

le carbone amorphe, et les propriétés de ces trois variétés du carbone sont notablement différentes, sans qu'il y ait passage continu de celles de l'une à celles d'une autre de ces variétés.

L'oxygène, dont la densité est 1,1056, peut devenir de l'ozone en se condensant et absorbant de la chaleur, sa densité est alors 1,656. La vapeur de soufre, dont la densité est de 2,2 au dessus de 1000 degrés, peut se condenser également, et passer à la densité 6,6, qui est celle de la vapeur au voisinage du point d'ébullition du soufre.

Quant à la simultanéité des variations continues et discontinues des propriétés que nous avons constatée par exemple chez l'*étain*, le *cuivre*, etc. (p. 122-124), nous la retrouvons dans le carbone et dans le phosphore, par exemple : les variations par sauts brusques dans les propriétés du premier constituent le diamant, le graphite et le carbone amorphe ; dans celles du phosphore elles produisent les variétés blanche et rouge ; puis à leur tour diamant, graphite..., phosphore blanc, phosphore rouge, etc... éprouvent des variations de propriétés procédant d'une manière continue et comprises entre des limites plus ou moins rapprochées. En fait, l'ensemble des propriétés d'un de ces corps, le carbone par exemple, au lieu de présenter seulement une série de variations continues s'étendant entre certaines limites, offre plusieurs séries de ces variations continues séparées l'une de l'autre par un intervalle plus ou moins étendu.

Eléments et corps simples. — Deux points ressortent nettement de ce qui vient d'être exposé : En premier lieu les corps simples se distinguent des composés par des différences très nettes ; en second lieu s'ils sont caractérisés en tant que FORMES distinctes de la matière pesante, par l'invariabilité de leur équivalent ou de leur poids atomique, ils ne possèdent rien autre d'invariable.

Chacun d'eux peut se montrer à nous sous des *aspects* plus ou moins différents les uns des autres, sous une infinité même de ces *aspects*, car rien à *priori* n'en limite le nombre, dans lesquels les propriétés telles que densité, dureté, capacité calorifique, conductibilité pour l'électricité ou pour la cha-

leur, etc., varient, soit d'une façon continue et par gradations insensibles, soit d'une manière discontinue, procédant par sauts brusques plus ou moins accentués. Si les corps, en tant que FORMES de la matière pesante, sont caractérisés chacun par un poids atomique invariable, les divers *aspects* d'une même forme le peuvent être par la quantité de matière pesante qu'ils renferment sous l'unité de volume dans des conditions identiques pour tous, cette quantité étant différente pour chacun d'eux.

Comme celle-ci est mesurée précisément par la densité, il est naturel d'envisager les variations de cette dernière comme représentant d'une manière générale l'ensemble des variations des propriétés du corps considéré sous ses divers *aspects* ; la densité, qualité toujours importante des corps, prend donc un intérêt tout particulier quand il s'agit de substances présentant des isoméries physiques, ce qui est le cas général ; elle peut, au moins jusqu'à un certain point, servir à définir pour une FORME matérielle déterminée, l'*aspect* sous lequel elle se présente actuellement à nous, *aspect* qui sera caractérisé par la quantité de matière pesante comprise sous l'unité de volume. La densité est d'ailleurs en relation intime avec la force vive intérieure des corps ; elle augmente en général à mesure que diminue chez eux la faculté qu'ils possèdent d'entrer en combinaison, c'est-à-dire lorsque la quantité de mouvement qui anime leurs particules matérielles vient à décroître. L'accroissement de densité donne, dans une certaine mesure, une idée de la quantité de chaleur qui a été perdue dans le passage de tel à tel *aspect* d'une même FORME déterminée de la matière.

Les changements de densité qui nous servent ainsi à caractériser les *aspects* divers qu'une même FORME de la matière peut revêtir, ne peuvent être d'aucune utilité pour la définition de ces FORMES, puisqu'ils ne nous apprennent rien sur le poids atomique des corps ; et inversement le poids atomique qui définit seulement le poids d'un élément capable d'entrer en combinaison ne nous fait rien connaître sur l'état actuel de cette substance.

La propriété des corps de pouvoir présenter des états

isomériques nombreux et divers, de conserver avec ténacité des traces plus ou moins profondes de leur origine, des conditions de leur refroidissement, etc., montre bien que, dans leur état actuel, nos corps simples ne sont qu'un accident, un mode particulier d'agrégation des masses chimiques élémentaires, et que nous devons nous garder de confondre les ÉLÉMENTS proprement dits avec les *corps simples* qui ne sont en réalité que des produits de condensation des premiers; certains d'entre eux peuvent être regardés comme des polymères d'une substance plus simple formés, depuis les éléments réels, avec dégagement de chaleur; comme des substances ayant déjà perdu une partie de l'énergie des éléments primitifs à la suite d'une condensation moléculaire. En réalité, les ÉLÉMENTS eux-mêmes nous sont inconnus, nous n'en connaissons que des *aspects* particuliers, des états multiples de condensation moléculaire auxquels nous donnons le nom de *corps simples*, parce que nous ne savons pas les séparer en divers éléments.

De ce que les corps simples ou les éléments ne sauraient être regardés comme des composés de l'ordre de ceux que nous savons produire, il ne s'en suit pas d'ailleurs que nous puissions affirmer qu'ils sont indécomposables d'une façon autre que nos composés. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que la décomposition des éléments devra être accompagnée de phénomènes d'un autre genre que ceux qui sont corrélatifs de la décomposition des combinaisons qu'ils engendrent, et rien n'empêche de supposer qu'une découverte, semblable par exemple à celle du courant voltaïque, permettra aux chimistes de l'avenir de franchir les barrières devant lesquelles nous sommes arrêtés.

L'hypothèse de l'unité fondamentale de la matière qui forme les éléments actuels et celle de la possibilité de changer les uns en les autres les divers corps simples, n'impliquent pas d'ailleurs, suivant M. Berthelot (*Mécan. chim.*, I, 454), la nécessité d'une substance unique, réellement existante, et dont les corps simples actuels seraient des états inégaux de condensation; rien n'oblige d'admettre que, sous l'action d'énergies encore inconnues, nos éléments devront se séparer

en éléments plus simples s'ajoutant pour former les premiers, ou se manifesteront comme étant les multiples d'une même unité pondérale élémentaire. Un corps simple pourrait être détruit sans être décomposé au sens ordinaire du mot, c'est-à-dire qu'au moment de sa destruction, il se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples analogues ou identiques à ceux que nous connaissons actuellement, mais sans que les poids atomiques des nouveaux éléments offrent avec celui de l'ancien une relation simple. Seul le poids de la matière devrait demeurer constant dans la série des transformations.

CHAPITRE V. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX

Propriétés générales des métaux en eux-mêmes.

Cristallisation.— Quand on coule certains métaux fondus, plomb, étain, zinc, cadmium, bismuth, sur une plaque de verre inclinée de manière qu'ils se refroidissent et se solidifient brusquement en lames de faible épaisseur, la surface libre examinée sous un grossissement d'environ 200 diamètres, qui se montre franchement cristalline dans le bismuth est, dans les autres, couverte d'un réseau continu de cellules délimitées par des contours polygonaux en creux. La forme de ces cellules est variable sur la surface d'une même coulée ; en certaines parties hexagonales et régulières, elles sont en d'autres pentagonales, quadrangulaires, triangulaires, ou bien elles semblent étirées dans certaines directions ; fréquemment aussi, on peut les voir, à partir de certains centres, s'organiser en cristallites d'autant plus nombreux et développés que le métal a été coulé en lame plus épaisse. On rencontre quelquefois de longs chapelets de cellules qui partent en divergeant d'un point ou d'un axe et qui dessinent des figures ressemblant à des spectres tourbillonnaires. Ces cristallites se montrent toujours constitués par la soudure de cellules tantôt peu différentes de celles qui forment le tissu qui les entoure, tantôt au contraire allongées en longs articles et finement dentelées. L'ordre de grandeur de ces cellules, leurs irrégularités de forme et de distribution, rap-

pellent les cellules des tissus organisés et l'analogie se poursuit même, en apparence, jusque dans leur mode de développement. De même que d'après les expériences de MM. Osmond et Cartaud, la surface polie d'une plaque d'acier recuite à température élevée enregistre avec fidélité les changements de structure survenus dans le cours du chauffage et des refroidissements subséquents, de même la surface libre d'un métal fondu, brusquement refroidi, doit pouvoir enregistrer tous les stades d'organisation résultant du passage de la structure liquide à la structure grenue et cristalline qu'on lui connaît à l'état solide. A côté du réseau cellulaire dont on vient de parler, on peut en observer un autre à mailles beaucoup plus larges, fourni par les joints des cristaux limités les uns par les autres dans leur développement. D'autre part, malgré leur désordre apparent, les cellules sont groupées en plages dans l'intérieur desquelles elles ont toutes des caractères communs de ressemblance et ces plages sont précisément délimitées par les contours des grains cristallins. Il y a ainsi une liaison évidente entre la structure cristalline, représentée par les grains, et la structure amorphe représentée par les cellules. Un examen attentif montre que le réseau cristallin coupe fréquemment les cellules, de sorte que les deux portions d'une même cellule peuvent appartenir à deux grains différents ; l'indépendance des deux réseaux n'est donc pas absolue.

La structure cellulaire semble donc être la structure normale des corps amorphes. M. Bénard l'a mise en évidence dans les liquides, M. Cartaud l'a observée dans la gélatine traitée par l'alcool absolu et dans le verre attaqué par l'acide fluorhydrique ou dépoli par la flamme du chalumeau à gaz. On vient de voir que dans les corps cristallisés elle se combine et peut même se superposer à la structure cristalline dans les métaux précédemment examinés. L'attaque de gros cristaux de fer par l'acide azotique met en évidence des cellules sur les faces du cube.

Indépendamment de leur existence possible dans la forme cellulaire ou amorphe, les métaux sont connus en grand nombre sous la forme de cristaux et il est vraisemblable que

tous sont susceptibles de cristalliser. On en rencontre dans la nature et, parmi les métaux natifs l'or, l'argent, le cuivre se trouvent assez fréquemment sous la forme de pépites qui ne sont autre chose que des cristaux dont les angles ont été plus ou moins arrondis, les arêtes plus ou moins émoussées. Ils paraissent appartenir en majeure partie au système régulier ou au système rhomboédrique : l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le fer, le platine, le palladium, l'osmium, le titane, le mercure, peuvent cristalliser en cubes ou en formes qui en dérivent (octaèdre, cubo-octaèdre, dodécaèdre rhomboïdal...), le magnésium, le zinc, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le chrôme sont en rhomboèdres plus ou moins aigus (71 à 72° pour le zinc ; 80°,3', pour le magnésium ; 85°,41' pour l'arsenic ; 87°,33' pour l'antimoine ; 87°,40, pour le bismuth). Quelques-uns cependant ont des formes qui se rattachent à d'autres systèmes : l'étain dérive d'un prisme quadratique, le zirconium d'un prisme clinorhombique.

Les métaux peuvent être obtenus en cristaux par plusieurs des méthodes générales ordinairement employées pour faire cristalliser les corps :

Par *fusion* suivie d'un refroidissement lent et d'une décantation de la matière demeurée liquide ; on obtient par exemple ainsi, le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'argent.

Par *dissolution :* quelques métaux peuvent se dissoudre à chaud dans un autre métal et s'en séparer par refroidissement sous la forme de cristaux ; un dissolvant approprié enlève le métal auxiliaire, et laisse les cristaux inaltérés. Ainsi, l'osmium et l'iridium se dissolvent dans l'étain fondu, et si, après refroidissement, on traite le culot d'étain par de l'acide chlorhydrique, il s'y dissout et laisse une poudre cristalline très dure formée de cristaux d'osmium ou d'iridium purs ; le ruthénium traité de la même façon ne donne qu'un alliage, mais celui-ci chauffé dans un courant de gaz acide chlorhydrique perd son étain à l'état de protochlorure et laisse du ruthénium cristallisé ; le chrome se dissout dans le zinc en fusion et le culot traité par de l'acide azotique étendu, laisse le métal sous la forme de petits rhomboèdres très aigus groupés en feuilles de sapin.

Par *sublimation :* le magnésium, par exemple, chauffé au rouge blanc dans une cornue de porcelaine où l'on a fait le vide, se dépose en petits rhomboèdres très brillants sur le col et sur les parties froides de l'appareil. Il ne faut pas confondre avec des cristaux, certains solides d'apparence géométrique qui se forment parfois dans ces conditions ; ainsi quand on distille du zinc, la vapeur qui se produit dans la cornue se condense quelquefois en gouttelettes qui, après refroidissement, présentent des faces pentagonales ; mais les angles de ces solides ne sont pas constants, leurs faces ne sont pas planes, ce ne sont pas des cristaux, mais simplement des gouttes de métal qui se sont contractées en se refroidissant :

Par voie *d'électrolyse :* Quand on fait passer un courant de faible intensité dans une dissolution métallique, le métal qui se dépose au pôle négatif est quelquefois sous la forme de cristaux bien nets ; tel est le cas de l'étain qui se sépare d'une solution acide de protochlorure en longues aiguilles très brillantes ; du plomb qui se dépose d'une dissolution étendue d'acétate de plomb en paillettes cristallisées ; de l'argent, etc. ;

Par voie de *précipitation* : Quand on introduit une lame métallique dans une solution d'un autre métal, ce dernier se précipite lorsque la substitution du premier au second est exothermique, et il arrive fréquemment qu'on obtienne alors des cristaux du métal séparé ; l'argent se dépose ainsi cristallisé sur une lame de cuivre qu'on plonge dans une solution d'azotate d'argent ; l'or sur une lame de zinc immergée dans une liqueur à 50 pour cent environ de chlorure d'or ; l'antimoine forme un feutrage de fines aiguilles sur un barreau d'étain introduit dans une solution chlorhydrique de trichlorure ; le thallium donne des aiguilles brillantes quand on décompose une solution de son sulfate par une lame de zinc. La dimension des cristaux dépend d'ailleurs essentiellement pour un métal donné, de la nature du sel employé, de la concentration de la liqueur, et de sa température.

Une solution très concentrée donne le plus souvent une sorte d'éponge métallique formée de petits cristaux enchevêtrés les uns dans les autres, que produit par exemple une

lame de zinc dans une solution concentrée d'un sel de plomb. Quand la liqueur est moyennement étendue elle donne souvent les plus beaux cristaux : une solution à 20 pour cent d'acétate de thallium recouvre le zinc d'une forêt de branches métalliques épineuses ; une solution de protochlorure d'étain produit sur le zinc, une sorte de végétation d'octaèdres allongés ou de larges feuilles minces et brillantes. Quand on immerge une lame de cuivre dans une solution d'argent, les apparences du dépôt d'argent sont absolument différentes selon que la liqueur est plus ou moins concentrée ; une dissolution à 1 % dépose sur la lame des végétations noires à peine cristallines dont la couleur blanchit peu à peu à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente ; une liqueur plus concentrée donne des aiguilles qui se disposent en feuilles de fougère ; dans une solution à 15 %, on a des cristaux blancs, brillants, dont l'aspect est très variable, et c'est peut-être à une origine semblable qu'il faut attribuer la formation de l'argent en touffes, parfois en larges cristaux, qu'on trouve dans le cuivre natif du Lac Supérieur.

Couleur. — Les métaux sont, pour la plupart, blancs ou gris plus ou moins foncé, et B. Prévost avait remarqué autrefois qu'ils prennent des teintes fort vives quand on fait réfléchir plusieurs fois la lumière entre deux lames polies parallèles. Quand un rayon de lumière blanche tombe sur une surface métallique miroitante, une partie de cette lumière est réfléchie, l'autre est décomposée en rayons absorbés et en rayons qui se diffusent dans tous les sens, de sorte qu'une plaque polie réfléchit de la lumière blanche et rayonne de la lumière colorée ; une seconde surface identique à la première, recevant les deux sortes de rayons, réfléchira la lumière colorée et décomposera partiellement les rayons blancs en donnant une nouvelle quantité de lumière colorée, qui, s'ajoutant à la première, en augmentera l'intensité, de sorte que des réflexions successives donneront de la lumière de plus en plus teintée. Après 10 ou 12 réflexions successives sur des plaques polies, l'or est rouge orangé foncé ; le cuivre rouge écarlate ; le zinc bleu indigo ; l'argent jaune d'or, etc., colorations bien différentes de celles qu'on aperçoit sur un lingot de métal à surface

peu polie et ne réfléchissant que peu ou point de lumière. On peut du reste calculer les conditions de la réflexion sur des surfaces métalliques à la condition de connaître deux constantes : d'une part l'angle de polarisation, d'autre part l'angle qui a pour tangente le rapport des racines carrées des proportions de lumière réfléchie quand elle est polarisée dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire, la lumière incidente tombant sous l'angle de polarisation.

Au moyen de ces constantes et du cercle chromatique de Newton, Jamin a pu calculer la teinte du faisceau réfléchi à la surface du métal, c'est-à-dire la couleur de ce métal, et ses résultats ont été entièrement conformes à l'expérience, de sorte que les couleurs des métaux s'expliquent par les lois mêmes des rayons réfléchis.

Quand le métal n'est pas poli, la couleur dépend absolument de l'état de sa surface et de la manière dont elle agit sur les rayons de lumière blanche ; l'argent en poudre est gris terne, l'or précipité et très divisé est une poudre violet foncé et ils reprennent leur couleur ordinaire avec l'éclat métallique sous l'action du brunissoir. Enfin les métaux en lames minces peuvent laisser passer une lumière colorée dont la teinte est complémentaire de celle qu'ils émettent par réflexion ; c'est ainsi que l'or, rouge orangé foncé quand la lumière s'est réfléchie plusieurs fois à sa surface, est jaune quand il est en lingot, devient violet plus ou moins foncé quand il est en poudre fine, et vert quand on le regarde par transparence.

Odeur. — Quelques métaux possèdent une odeur qui leur est propre; tel est le cas du cuivre et de l'étain qui, lorsqu'on les frotte avec la main, développent une odeur désagréable et caractéristique.

Fusibilité. — Tous les métaux peuvent être fondus en élevant suffisamment leur température ; tant qu'on n'a pu disposer que du chalumeau à oxygène et à hydrogène comme source de chaleur la plus intense, certains d'entre eux étaient regardés comme presque infusibles, mais l'emploi du four électrique a permis à M. Moissan d'amener à l'état liquide ceux qui étaient les plus réfractaires. Quand la température de

fusion est très élevée, sa détermination présente des difficultés et l'on ne connaît pas celle des métaux les moins fusibles; pour les autres elle a été mesurée avec précision et elle est donnée par les nombres ci-dessous :

Mercure		− 39°
Gallium		+ 30
Potassium		+ 55
Sodium		+ 90
Etain		+ 231,9
Bismuth		+ 264
Plomb		+ 335
Cadmium		+ 360
Zinc		+ 419,4
Antimoine		+ 629,5
Magnésium		+ 632,5
Aluminium		+ 654,5
Argent		+ 960,7 — 962
Or		+ 1061,7 — 1064
Cuivre		+ 1080,5
Palladium, Fer	vers	+ 1500
Nickel, Cobalt	vers	+ 1600
Platine		+ 1775
Iridium		+ 1950

le chrôme est plus difficile à liquéfier que le platine ; le molybdène, le tungstène, l'uranium, le vanadium sont plus réfractaires que le chrôme.

La *surfusion* des métaux a été observée d'abord par Jamin et Danguin qui considéraient l'étain comme le seul métal capable de rester liquide jusqu'à 2°,5 au dessous de son point normal de fusion ; Van Riemsdyk étudia celle de l'or en 1880 : il fit voir que dans les essais d'or par voie sèche, quand on retire la coupelle du moufle en évitant d'imprimer à la masse liquide le moindre choc ou mouvement brusque, et que le refroidissement se fait d'une manière régulière et continue,

le métal chauffé au dessus de son point de fusion et lumineux au moment où on l'a sorti du moufle, se refroidit sensiblement au dessous de sa température de fusion, sans se solidifier; au dessous du rouge il devient obscur et fait soudainement *l'éclair*, il se solidifie ensuite peu à peu en perdant sa chaleur de fusion. Il y a bien ici surfusion, car lorsque le bouton d'or coupellé, toujours à l'état liquide, est refroidi au dessous de son point de solidification, si on le touche légèrement avec l'extrémité d'un fil fin d'or pur, on voit instantanément *l'éclair* se produire, et le métal se solidifier suivant les lois ordinaires.

En 1891 Roberts Austen entreprit de nouvelles recherches sur ce sujet en faisant des mesures de température à l'aide d'un pyromètre particulier formé d'un galvanomètre relié aux deux fils d'une thermo-jonction constituée par deux fils entrelacés et recouverts d'une mince couche d'argile; on la place dans le métal qui se refroidit et la courbe de refroidissement est donnée par une tache lumineuse qui se réfléchit sur le miroir du galvanomètre et tombe, de là, sur une plaque sensible ; il a constaté que le refroidissement d'un métal est toujours représenté par une des deux courbes ci-contre. La fig. 24 montre le refroidissement d'un métal pur ; la partie horizontale *a b* indique la solidification de la masse totale, les angles *a* et *b* sont d'autant plus aigus que le métal est plus pur ; le second type de courbe (fig. 25) indique l'existence de la surfusion par son rebroussement *a* ; cette figure se rapporte à l'or. En rendant le galvanomètre plus sensible et en empêchant le miroir d'osciller sur une trop grande longueur, la plaque photographique n'étant découverte qu'au moment de la surfusion, on obtient une courbe plus accentuée que celle de la fig. 25; avec l'or la température peut s'abaisser de 2° au dessous du point vrai de solidification.

Températures. a b Temps.

Fig. 24.

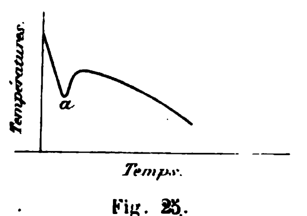


Fig. 25.

Volatilité. — La réduction des métaux en vapeurs se fait comme leur fusion, entre des limites entrêmement étendues de température : le mercure bout à 357 degrés; le cadmium à 778°; le zinc à 920° et le magnésium vers 1000°; pour un certain nombre d'autres la température d'ébullition n'a pas été mesurée,mais ils se volatilisent sensiblement au rouge vif; tels sont le plomb, l'étain, le manganèse; ce dernier se vaporise à une température peu supérieure à son point de fusion et se sublime en partie à celle d'un fourneau à gaz; à la haute chaleur du four électrique M. Moissan a pu obtenir des vapeurs abondantes, même avec les métaux regardés comme les plus fixes, et les recueillir. Pour cela faire il emploie un tube de cuivre en forme d U de 15 millimètres environ de diamètre et traversé, comme le tube chaud et froid de H. Deville, par un courant d'eau froide sous une pression d'une dizaine d'atmosphères: la courbure de l'U est introduite dans le four, à 2 centimètres de l'arc et au-dessus du creuset qui renferme la matière à volatiliser, enfin une feuille de carton d'amiante, placée près de l'ouverture du four et laissant passage au tube de cuivre, sert à condenser les vapeurs métalliques qui sortent en abondance de l'appareil; il s'en dépose également sur le tube en U qui reste froid quand le four est en pleine activité, l'eau qui le traverse constamment ne s'échauffant que de 3 à 4 degrés.

Dans cet appareil, avec un arc fourni par un courant de 350 ampères sous 70 volts, l'*argent* bout et distille avec facilité en donnant des globules fondus, une poussière grise amorphe et des fragments arborescents ; le *manganèse* dégage des fumées si abondantes qu'en 10 minutes un culot de 400 grammes se réduit à quelques grammes. Si le creuset contient du *cuivre* on voit, au bout d'une ou deux minutes, des flammes éclatantes de 4 à 5 centimètres de longueur jaillir par les ouvertures qui laissent passage aux électrodes, elles sont surmontées de torrents de fumées jaunes, d'oxyde de cuivre provenant de la combustion de la vapeur métallique et, tout autour du creuset, entre le couvercle et le four, on trouve une large auréole de globules de cuivre qui sont dus à la condensation de la vapeur; il s'en dépose abondamment aussi

sur le tube froid, où il est mélangé à la vapeur d'oxyde, et il suffit de 5 minutes pour volatiliser une trentaine de grammes de métal.

L'*aluminium* dépose en quelques minutes sur le tube froid une poudre grise formée de sphérules métalliques qui se trouvent aussi dans les vapeurs sortant du four et recueillies sur le carton d'amiante, mais là elles sont recouvertes d'alumine provenant de la combustion de la vapeur; avec l'*étain*, le tube froid est revêtu au bout de 7 ou 8 minutes, de petits globules brillants et d'une substance grise fibreuse formant feutrage et à cet étain métallique un peu d'oxyde est mélangé; le *fer* dans les mêmes circonstances donne une poudre grise présentant quelques surfaces minces et malléables; cette poussière, qui ressemble à du fer réduit par l'hydrogène, devient brillante sous le brunissoir.

Sous l'action du feu électrique l'*or* se volatilise et recouvre le tube froid d'une poudre foncée à reflets pourpres, qui, au microscope, se résout en petites sphères, brillantes et jaunes; il se dégage d'abondantes fumées jaune-verdâtre qui, après condensation sur le carton d'amiante, montrent au microscope de nombreux globules d'or. Le *platine* se volatilise en donnant des petits globules brillants et de la poussière grise sur les parties les moins chaudes des électrodes. Avec l'*uranium* lui-même, on trouve sur le tube en U une quantité de petites sphères métalliques, et sur le carton d'amiante les mêmes sphères mais recouvertes d'une croûte jaune d'oxyde d'uranium.

Il est enfin quelques métaux qui se volatilisent directement sans passer par l'état de fusion; tel est le cas de l'*osmium*.

Conductibilité. — La conductibilité d'un métal pour la chaleur dépend essentiellement de sa nature; les quelques nombres suivants, déterminés par MM. Wiedemann et Franz, expriment des conductibilités relatives, celle de l'argent étant arbitrairement prise comme égale à 100 :

A	Argent	100,0
	Cuivre	73,6
	Or	53,2
	Zinc	19,0
	Etain	14,5
	Fer	11,9
	Plomb	8,5
	Platine	8,4
	Palladium	6,3
	Bismuth	1,8

La conductibilité des métaux pour la chaleur est fonction de la température, ses variations, tantôt positives, tantôt négatives, suivant la nature du métal sont dans tous les cas très faibles.

La conductibilité électrique dépend, comme la conductibilité calorifique, de la nature du métal; les nombres qui suivent indiquent les conductibilités relatives déduites des expériences de MM. Riess, Ed. Becquerel et Lenz :

		Riess	Becquerel	Lenz
B	Argent	100,0	100,0	100,0
	Cuivre	66,7	91,5	73,3
	Or	59,0	64,9	58,5
	Zinc	»	»	24,0
	Etain	10,0	14,0	22,6
	Fer	12,0	12,3	13,0
	Plomb	7,0	8,3	10,7
	Platine	10,5	7,9	10,3
	Bismuth	»	»	1,9

la conductibilité électrique de l'argent étant arbitrairement prise égale à 100.

La conductibilité électrique des métaux diminue quand leur température s'élève, et d'après Matthiesen la loi de cette diminution peut être exprimée, quand l'intervalle de température est un peu considérable, par la formule :

$$\mathrm{k}_t = \mathrm{k}_0 (1 - kt + k' t^2)$$

les coefficients k et k' étant sensiblement les mêmes pour un grand nombre de métaux purs (argent, cuivre, or, zinc, étain, plomb, antimoine, bismuth), de sorte qu'au moins entre zéro et 100 degrés, la formule deviendrait :

$$k_t = k_0 \, (1 - 0{,}0037674 \, t + 0{,}00000834 \, t^2)$$

Le mercure liquide présente une résistance qui varie beaucoup moins avec la température que celle des métaux solides ; la variation de sa résistance apparente, dans des tubes de verre, est représentée par :

$$r_t = r_0 \, (1 + 0{,}0008649 \, t + 0{,}0000112 \, t^2)$$

et elle continue à décroître d'après cette formule jusqu'au point de solidification du métal ; elle diminue alors brusquement pour tomber au tiers de sa valeur et continue ensuite à diminuer régulièrement jusqu'à — 100°.

L'accroissement brusque de résistance que le mercure solide présente, en fondant, appartient à tous les métaux qui se dilatent en se liquéfiant (étain, plomb, zinc, cadmium, sodium), ceux qui se contractent (bismuth, antimoine) présentent le phénomène inverse ; de la Rive a trouvé les résultats ci-dessous dans lesquels on a pris comme unité la conductibilité du mercure liquide à 21°.

	Conductibilité au point de fusion à l'état liquide	solide
Etain	4,4	2,0
Bismuth	0,43	0.73
Zinc	5,2	2,6
Plomb	1,9	1,0
Cadmium	5,0	2,8
Antimoine	0,59	0,84

Lorsque les métaux passent par l'état pâteux la variation de conductibilité qui accompagne la fusion se produit progressivement, comme Matthiesen l'a observé sur le potassium entre 47° et 57°.

En comparant les nombres des tableaux A et B, Wiede-

mann et Franz constatèrent que les conductibilités pour la chaleur et pour l'électricité présentent une proportionnalité approximative ; mais les conductibilités électriques offrent des variations tellement grandes d'un échantillon à un autre du même corps, suivant l'état physique de ce métal ou par suite des moindres traces d'impuretés, qu'on ne saurait établir de comparaison qu'entre des mesures faites sur les mêmes échantillons. Il faut tenir compte aussi des causes d'erreur inhérentes à ces déterminations et qui sont telles que des physiciens aussi habiles que MM. Weber, Kirchhoff et Haasemann, Lorenz sont arrivés chacun de leur côté à des résultats tout à fait discordants, si bien que la proportionnalité des deux conductibilités calorifique et électrique n'est en aucune façon démontrée.

Chaleur spécifique. — Soit Q la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un poids P d'un métal d'une température t à une autre température t' ; on appelle *chaleur spécifique moyenne* du métal entre t et t' la quantité :

$$\frac{Q}{P\,(t' - t)} = C$$

C est une fonction de t et t'.

Dulong et Petit ont établi les premiers que la chaleur spécifique moyenne d'un métal augmente en général quand t' s'accroît. Si Q est la quantité qu'absorbe 1 gramme de métal pour s'élever de zéro à t°, Q est une fonction de t qui s'annule pour $t = 0$ et qu'on peut représenter par la formule :

$$Q = at + b\,t^2 + ct^3 + \ldots$$

a, b, c, étant des coefficients calculés de manière que la formule représente aussi exactement que possible des résultats de l'expérience ; Q et Q' étant les quantités de chaleur absorbées par le métal pour s'élever d'abord de 0° à t°, ensuite de 0° à t', la quantité nécessaire pour faire passer un gramme de métal de t à t' degrés sera Q' — Q et la chaleur spécifique moyenne se trouvera représentée par le rapport

$$\frac{Q' - Q}{t' - t}$$

Si t' se rapproche indéfiniment de t, Q' se rapproche également de Q et le rapport tend vers une limite $\frac{dQ}{dt}$. Cette limite est la *chaleur spécifique vraie* à $t°$; elle exprime la quantité de chaleur que l'unité de poids de métal absorbe pour passer de t à $t + 1°$.

La variation de la chaleur spécifique des métaux avec la température a été étudiée d'abord par Dulong et Petit, qui ont trouvé pour les chaleurs spécifiques moyennes :

	Entre 0 et 100°		Entre 0 et 300°
Mercure	0,0330		0,0350
Antimoine	0,0570		0,0549
Argent	0,0557		0.0615
Zinc	0,0927		0,0015
Cuivre	0,0939		0,1013
Fer	0,1088		0,1218
Plomb (de − 77 à + 10) .	0,0306	(de + 10 à + 100)	0,0313

M. Violle a examiné les chaleurs spécifiques de quelques métaux de la famille du platine jusqu'à des températures très hautes et il a trouvé pour leur chaleur spécifique vraie :

Platine, de 0 à 1200° . . . $\frac{dQ}{dt} = 0{,}0317 + 0{,}000012\, t$

Iridium, de 0 à 1400°. . . $= 0{,}0317 + 0{,}\ 00012\, t$

Palladium, de 0 à 1300° . . $= 0{,}0582 + 0{,}000020\, t$

La chaleur spécifique moyenne de l'or qui, jusqu'à 600°, est sensiblement fixe et égale à 0,0324, atteint 0,0345 à 900° et 0,0352 à 1020°.

Pour examiner l'influence de températures très basses, Trowbridge a fait usage d'oxygène liquide qui bout à — 181°,4 ; le procédé qu'il a employé est la méthode ordinaire des mélanges avec quelques précautions spéciales, elle lui a donné :

	Ch. sp. entre — 181,4 et + 13	Ch. sp. entre 23 et 100	Différence
Cuivre. . . .	0,0868	0,0940	0,0072
Fer	0,0914	0,1162	0,0248
Aluminium . .	0,1833	0,2173	0,0340

Ces différences lui paraissant extraordinaires, l'auteur a recommencé plusieurs fois ses déterminations ; il est arrivé toujours aux mêmes résultats dont il ne donne aucune explication et qui, s'ils sont confirmés, sont de nature à modifier nos idées relatives aux propriétés physiques des métaux.

La chaleur spécifique varie aussi avec l'état physique, avec l'*aspect* du métal, tantôt fort peu, tantôt beaucoup ; c'est ainsi qu'elle est égale à 0,0936 pour le cuivre écroui et qu'après le recuit elle s'élève à 0,0950.

Il existe une relation entre la chaleur spécifique des métaux et leur poids atomique, relation nécessairement approchée, puisque la chaleur spécifique est fonction de la température alors que le poids atomique ne l'est pas. En considérant les métaux à l'état solide, et à une température telle que la variation de la chaleur spécifique soit la plus petite possible pour une élévation notable de la température, on peut admettre comme vérifiée par l'expérience la loi énoncée par Dulong et Petit : *Le produit de la chaleur spécifique d'un métal par son poids atomique est constant.* En admettant que les poids atomiques des métaux représentent les poids d'un même nombre d'atomes de ces corps, le produit du poids atomique par la chaleur spécifique représente la *chaleur spécifique atomique*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de un degré, le même nombre d'atomes de tous les métaux ; la loi peut donc s'énoncer ainsi : *la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer d'une même quantité un atome de métal est la même pour tous les métaux.* Regnault a étendu les expériences de Dulong et Petit, et les résultats obtenus sont les suivants :

	Chal. spécifique	Poids atomiques	
Potassium . . .	0,1695	39,1	6,627
Sodium	0,2934	23,0	6,748
Zinc	0,0955	65,0	6,207
Cadmium . . .	0,0567	112,0	6,350
Nickel	0,1086	58,8	6,385
Cobalt	0,1069	58,7	6,275
Fer	0,1138	56,0	6,373
Manganèse . . .	0,1217	55,0	6,693
Aluminium . . .	0.2181	27,0	5,889
Tungstène . . .	0,0334	184,0	6,145
Etain	0,0562	118,1	6,637
Antimoine . . .	0,0508	120,0	6,096
Argent	0,0570	107,9	6,150
Plomb	0,0314	206,9	6,496
Mercure (liquide) .	0,0333	200,0	6,660
Cuivre	0,0951	63,3	6,020
Or.	0,0324	199,0	6,447
Platine	0,0324	194,9	6,315
Palladium . . .	0,0593	106,5	6,315
Iridium	0,0326	198,0	6,454
Osmium	1,0306	195,0	5,967

Quoique les produits ne soient pas rigoureusement égaux, ils sont compris tous entre 5,889 et 6,748, et l'on ne saurait attribuer au hasard une semblable coïncidence. Si l'on se rappelle d'une part combien il est difficile d'obtenir des métaux purs, d'autre part les variations que les chaleurs spécifiques éprouvent quand l'état physique du corps varie, on comprend qu'il faudrait considérer tous les métaux sous des états identiques, ce qui est impossible; on approche de cette condition en les prenant assez loin de leur point de fusion, pour que les capacités moyennes soient à peu près constantes, ce qui toutefois n'élimine pas les perturbations dues à l'état moléculaire, et les résultats numériques obtenus conduisent à admettre l'existence de la loi, qui s'applique d'ailleurs à tous les corps simples solides.

Magnétisme. — Les recherches de Faraday ont montré que par rapport à leurs propriétés magnétiques, les métaux peuvent se diviser en deux groupes ; les uns sont attirés par l'aimant, leur axe se dirige suivant les lignes de force du champ magnétique, c'est-à-dire suivant l'axe commun des pièces polaires et des bobines de l'appareil de Faraday, ce sont les *métaux magnétiques* ; les autres au contraire sont repoussés par chaque pôle de l'aimant et se placent perpendiculairement à la ligne des pôles, ce sont les *métaux diamagnétiques.* Voici les principaux métaux qui appartiennent à chacun des deux groupes :

MÉTAUX MAGNÉTIQUES	MÉTAUX DIAMAGNÉTIQUES
Fer	Bismuth
Nickel	Antimoine
Cobalt	Zinc
Manganèse	Etain
Chrôme	Cadmium
Cérium	Mercure
Titane	Plomb
Palladium	Argent
Platine	Cuivre
Osmium	Or
Lanthane	Tungstène
Molybdène	
Uranium	
Iridium	
Ruthénium	

La propriété magnétique diminue quand la température s'élève ; pour le fer elle varie très peu entre 0° et 350°, puis elle s'affaiblit jusque vers 750° où elle disparaît complètement ; or la température de 740° est précisément celle à laquelle, d'après les recherches de M. Pionchon, le fer éprouve une modification allotropique. L'étude des variations de la chaleur spécifique du nickel l'a conduit de même à admettre que ce métal éprouve un changement d'état vers 340 degrés ; or c'est précisément vers cette température que son magnétisme

disparaît. Quant au cobalt qui, d'après M. Pionchon, n'éprouve de modification allotropique que vers 900°, il doit aussi cesser d'être magnétique dans ces conditions de température. Il semble donc que pour ces métaux, au moins, il y ait une relation entre leur état moléculaire et leurs propriétés magnétiques.

Densité. — La densité est une constante caractéristique de chaque métal ; elle peut varier de l'un à l'autre entre des limites fort étendues, comme le montrent les nombres suivants :

Lithium	0,6
Potassium	0,86
Sodium	0,97
Rubidium	1,52
Calcium	1,58
Magnésium	1,74
Glucinium	2,10
Aluminium	2,6
Titane	4,8
Zirconium	4,1
Cérium	5,50
Gallium	5,95
Antimoine	6,72
Chrôme	6,92
Zinc	7,19
Etain	7,29
Indium	7,40
Fer	7,79
Cobalt	7,81
Manganèse	8,01
Cadmium	8,6
Nickel	8,7
Cuivre	8,85
Molybdène	9,01
Bismuth	9,82
Argent	10,51
Ruthénium	11,3
Plomb	11,35

Thallium	11,86
Palladium	12,05
Rhodium	12,41
Mercure	13,6
Mercure solide à — 40°	14,4
Uranium	18,4
Tungstène	18,7
Or	19,3
Platine	21,5
Iridium	22,4
Osmium	22,47

Les nombres de ce tableau ne peuvent être regardés comme représentant la valeur absolue de la densité de chaque métal ; nous avons vu en effet (p. 151) que celle-ci peut présenter des variations plus ou moins considérables suivant l'état physique du corps que l'on étudie et qu'elle peut même servir à caractériser pour chaque métal *l'aspect* sous lequel on le considère.

Perméabilité. — Les métaux amenés au degré le plus parfait possible d'homogénéité demeurent cependant des matières poreuses capables de laisser passer certains gaz à travers leur substance ; Cette porosité s'accroît sous diverses influences, mais en particulier sous l'action de la chaleur.

Perméabilité à haute température. — Pour mettre en évidence la porosité à haute température, H. Sainte-Claire Deville s'est servi d'un tube en fer étiré, de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, soudé par ses extrémités à deux tubes étroits de cuivre, l'un droit, l'autre recourbé à angle droit et réuni par du mastic à un tube de verre de $0^m,80$ de long que l'on fait plonger dans du mercure. Le tube de fer étant enveloppé avec un tube de porcelaine vernie, on place le système dans un fourneau à réverbère, et pendant huit à dix heures, on y fait passer, au rouge, un courant d'hydrogène pour purger l'intérieur du tube métallique de toute trace d'air ou d'humidité ; au bout de ce temps, on arrête le courant de gaz et l'on voit le niveau monter peu à peu dans le tube manométrique jusqu'à 740 millimètres environ, ce mouvement d'ascension s'accélé-

rant quand on fait croître la température du fourneau ; ainsi l'hydrogène a traversé les parois du tube de fer, malgré la pression atmosphérique, en vertu de la diffusion énergique que les parois de métal permettent à ce gaz.

M. Cailletet montre cette porosité du fer d'une façon un peu différente; après avoir complètement aplati au laminoir un canon de fusil, il en brase les extrémités, puis il expose cette sorte de lame métallique à la haute température d'un four à réchauffer ; on voit alors les parois non soudées reprendre bientôt la forme cylindrique et le volume primitif, les gaz du foyer ayant traversé toute l'épaisseur du fer et distendu les parties d'abord en contact. Si le tube préparé et aplati est soudé par une de ses extrémités à un tube fin de cuivre, enveloppé d'un cylindre de terre poreuse et placé au milieu d'un fourneau alimenté par du charbon de bois, on voit se dégager par le tube de cuivre des bulles d'hydrogène pur, qui a traversé les parois de fer.

C'est à cette pénétration que sont dues les soufflures qui se trouvent souvent à la surface des pièces de forge de grandes dimensions, au moment où on les extrait des fours à souder et qui, lorsqu'on les perce, laissent échapper, sous la forme d'un jet, les gaz combustibles qui se sont accumulés, pendant le chauffage, dans les cavités que la pièce incomplètement élaborée peut présenter. A la même cause se rattachent les ampoules qui recouvrent l'acier au sortir des caisses de cémentation et l'examen de ces ampoules montre que chacune d'elles correspond à un point où la soudure de l'éponge métallique n'a pu avoir lieu, soit en raison d'un travail incomplet, soit à cause de la présence d'une matière infusible, comme la chaux, ou les scories des combustibles employés. Un tube de 2 millimètres d'épaisseur, aplati, reprend la forme cylindrique sous une pression équivalente à 34 centimètres de mercure ; si on porte l'épaisseur à 24 millimètres la déformation des parois n'a plus lieu, et l'absorption de l'hydrogène cesse de se produire, même au rouge blanc, sous la pression de 680 millimètres de mercure ; à 210 degrés, l'hydrogène ne peut traverser, non plus qu'à froid, une lame de fer de 1/35 de millimètre d'épaisseur.

C'est la même cause qui rend si dangereux le chauffage à l'aide de poêles de fonte cylindriques, entourés d'une enveloppe de même matière formant autour de lui une sorte de chambre ne communiquant avec l'air extérieur que par les interstices qui se trouvent à la base de l'enveloppe ; l'espace compris entre celle-ci et le cylindre intérieur laisse passer les gaz de la combustion, quand la fonte est chauffée entre le rouge sombre et le rouge vif. L'hydrogène et l'oxyde de carbone absorbés par la surface interne de la paroi de fonte se diffusent à l'extérieur et d'une manière continue, dans l'atmosphère ambiante, et leur présence dans l'air suffit pour expliquer les malaises qu'éprouvent les personnes enfermées dans une salle chauffée par un poêle de cette nature. Ces malaises ne sont pas autre chose que les premiers symptômes d'un empoisonnement par l'oxyde de carbone.

— L'argent est perméable pour l'oxygène au-dessous de son point de fusion ; M. Troost l'a montré en chauffant un tube d'argent d'un millimètre d'épaisseur dans un cylindre de platine maintenu à la température d'ébullition du cadmium ; un courant d'oxygène passait dans l'espace annulaire compris entre les deux cylindres, pendant que l'intérieur du tube d'argent était en communication avec une trompe qui y faisait le vide ; dans ces conditions l'oxygène traverse avec lenteur la paroi d'argent, et d'autant plus aisément que celle-ci est moins épaisse.

Bien des phénomènes attestent la perméabilité de l'argent pour les gaz au rouge ; ainsi quand sur une lampe à gaz on chauffe un creuset d'argent plein de bicarbonate de soude, de manière à chasser l'acide carbonique en se gardant de liquéfier le carbonate qui fondrait au-dessus de 800°, après que l'opération a été répétée vingt à trente fois, le creuset se charge de sodium de façon à décomposer l'eau et il devient fragile. Le métal alcalin ainsi combiné à l'argent résulte de l'action réductrice exercée sur le carbonate par les gaz de la combustion, notamment par l'hydrogène et l'oxyde de carbone qui traversent l'argent fortement chauffé, en formant avec lui des composés transitoires.

— La perméabilité du platine augmente beaucoup à me-

sure que la température s'élève ; un tube de ce métal fermé par un bout et adapté par l'autre à un aspirateur, tient le vide à froid et même au rouge vif ; mais si on l'enferme dans un cylindre de porcelaine à l'intérieur duquel circule de l'hydrogène, ce gaz traverse le platine avec rapidité. Il y a d'ailleurs une différence énorme entre la perméabilité du platine pour ce corps et pour les gaz plus denses que lui ; pendant que 211 centimètres cubes d'hydrogène traversent un tube de platine de 11 dixièmes de millimètre d'épaisseur, porté au rouge vif, ce même appareil ne laisse passer que deux dixièmes de centimètre cube des gaz oxygène, azote, chlore, acide chlorhydrique, oxyde de carbone acide carbonique, formène, éthylène, vapeur d'eau, hydrogène sulfuré et gaz ammoniac. Si le tube de platine est placé dans un cylindre de porcelaine beaucoup plus large et moins long et qu'on le fasse traverser par un courant d'air sec, tout en dirigeant de l'hydrogène dans l'espace annulaire compris entre les deux parois, on n'observe rien de particulier à la température ordinaire, il se dégage de l'air du tube de platine, de l'hydrogène de l'espace compris entre les deux tubes ; mais vient-on a élever graduellement la température, le phénomène change avec une grande régularité : l'hydrogène passant à travers le platine se combine avec l'oxygène de l'air de sorte que ce qui sort du cylindre de platine est un mélange d'azote, de vapeur d'eau et même d'hydrogène, quand on opère à température assez élevée. Au moment où l'appareil est très chaud, si l'on ferme le robinet qui amène l'hydrogène dans l'espace annulaire, et qu'on plonge en même temps dans du mercure le tube qui donne issue au gaz, on voit le mercure monter dans ce tube, indiquant par là que l'hydrogène continue de traverser le platine, si bien que le vide se fait dans l'espace annulaire.

Cette porosité du platine au rouge fait comprendre l'impossibilité où l'on se trouve de s'en servir pour construire des pyromètres à air, quand ceux-ci doivent être mis en contact, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un moufle en terre qui est toujours poreux lui-même, avec les gaz des foyers, qui contiennent toujours de l'hydrogène.

Perméabilité à froid. — La perméabilité des métaux existe non seulement au rouge, mais aussi à la température ordinaire. M. Cailletet l'a mise en évidence à l'aide de vastes ampoules qu'il forme en soudant par leurs bords deux lames minces de fer, elles constituent alors une sorte de sac auquel on adapte un tube de cuivre fin qui pénètre entre les deux lames et qu'on y fixe par une soudure. Quand on plonge cet appareil dans un bain d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique étendus, on remarque, au bout d'un temps variable avec l'épaisseur des parois métalliques, que des bulles nombreuses ne tardent pas à se dégager par l'extrémité libre du tube de cuivre plongée dans l'eau. Comme la quantité de gaz qui traverse l'appareil est en rapport avec la surface du métal attaqué il suffit, pour obtenir un dégagement rapide d'hydrogène, de se servir de lames de grande surface que l'on enroule en spirale pour les rendre plus maniables et qu'on plonge dans un vase de pile; un appareil de 12 décimètres carrés de surface donne, en une minute, 4 centimètres cubes d'hydrogène quand il est attaqué par de l'acide sulfurique moyennement concentré et chauffé vers 30° pour favoriser son action corrosive. En plongeant dans du mercure l'extrémité libre du tube de cuivre le dégagement continue, et une pression de $0^m,35$ de mercure n'arrête pas le passage de l'hydrogène à travers les parois de l'appareil.

L'expérience réussit bien avec des lames dont l'épaisseur ne dépasse pas 4 dixièmes de millimètre ; d'ailleurs les ampoules sont imperméables à l'hydrogène sec, même quand on fait le vide à leur intérieur.

Dans le liquide acide, au contraire, elles s'imbibent plus ou moins profondément d'eau acidulée, ce qui met un obstacle presque absolu au dégagement de l'hydrogène produit au fond des cellules, là où l'acide a pénétré ; on sait en effet que les matières poreuses et perméables aux gaz perdent cette propriété quand elles sont mouillées. L'hydrogène ainsi empêché de se dégager éprouve une pression considérable, suffisante pour lui faire traverser à froid la paroi métallique non mouillée et l'amener à se dégager à l'intérieur de l'ampoule. C'est pour cette raison que des lames de fer soumises au décapage se

recouvrent souvent de nombreuses soufflures au sortir du bain acide, alors qu'elles étaient parfaitement planes avant leur immersion ; ces ampoules tout à fait semblables à celles qui se produisent sur les barreaux soumis à la cémentation, et sur certains fers chauffés à la haute température des fours à souder, renferment comme elles de l'hydrogène, ce dont on s'assure en en perçant un certain nombre sous une éprouvette pleine d'eau et analysant le gaz qui s'en échappe.

Les ampoules construites avec des lames minces de zinc, et immergées dans les acides étendus ne donnent au contraire que des résultats négatifs.

Propriétés générales des métaux au point de vue de leur déformation.

Sous l'influence des actions mécaniques les plus diverses, un métal est susceptible d'éprouver des variations de forme, de volume, qui portent le nom général de *déformations* ; si dans un essai quelconque on construit la courbe des déformations par rapport aux forces qui les ont produites on peut considérer successivement : 1° la courbe tout entière OAB rapportée aux axes OX, OY (fig. 26), les déformations élastiques étant en général négligeables devant les permanentes ; 2° la ligne OA seule, rapportée aux mêmes axes (Période d'élasticité théorique prise isolément) ; 3° La courbe AB seule, rapportée aux axes auxiliaires AX', AY' (Période des déformations permanentes prise isolément, et ayant le point A comme origine).

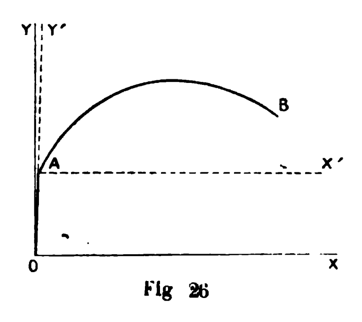


Fig 26

Comme les conditions de temps, de température, etc., dans lesquelles on s'est placé n'influent pas sur la nature même des propriétés des corps, mais seulement sur les valeurs numériques qui mesurent ces propriétés, nous n'avons rien autre à considérer dans l'étude des déformations et nous nous

trouvons en présence de trois propriétés générales des métaux, la *dureté*, *l'élasticité*, la *plasticité*.

I. Dureté. — M. Osmond définit la dureté, *la propriété de résister plus ou moins aux déformations permanentes sous l'action de forces plus ou moins grandes ;* autrement dit la dureté est *la propriété que possèdent les corps solides, à un degré variable, de défendre l'intégrité de leur forme contre les causes de déformation permanente, et l'intégrité de leur substance contre les causes de division*. La limite élastique marque le moment où la dureté commence à céder, et la division celui où elle est définitivement vaincue ; entre ces deux points il n'y a pas de saut brusque, la division est la limite des déformations.

Au mot *dureté* il convient d'opposer le mot *douceur* pour exprimer la manière d'être des corps qui ont une faible dureté ; douceur et dureté sont les deux faces d'une même propriété, un même métal est dur ou doux suivant qu'on le compare à tel ou tel autre corps.

En outre, on peut considérer la propriété de résister plus ou moins aux causes de déformation permanente, de deux manières :

1° Indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations : cette propriété peut être appelée la *ténacité*, résistance que les corps opposent aux efforts qui tendent à les rompre, soit par choc, soit par pression ou par traction ; au mot *tenace* peut être opposé le mot *faible*, et par suite la *faiblesse* à la *ténacité*.

2° Indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations : cette propriété peut être appelée la *consistance*, mot qui exprime bien la permanence de la forme, et on lui opposera la *mollesse*.

Mais il y a bien des manières de déformer un corps : traction, compression, torsion, pénétration, cisaillage, striage, etc., et chacun d'eux met la dureté en jeu ; il faut donc distinguer la dureté à la traction, à la compression, etc. ; ceci ne veut pas dire qu'il y ait autant de duretés que de modes de déformation, mais seulement autant de manières distinctes

de provoquer les métaux à manifester leur dureté. Dès lors il ne saurait être question de mesurer la dureté par un chiffre unique à moins que la limite élastique ne se confonde avec la charge de rupture [1]. Pour les corps qui se déforment avant de se rompre, il n'y a pas de chiffre de dureté, mais des lois de la dureté, comme il y a les lois de l'élasticité ; nous verrons que

(1) Bottone qui mesurait la dureté des métaux malléables par la pénétration et celle des métaux fragiles par l'usure, a avancé que la dureté était proportionnelle au quotient du poids spécifique par le poids atomique, c'est-à-dire inversement proportionnelle au volume atomique. M. Benedicks, regardant comme applicable aux métaux l'hypothèse d'Avogadro relative aux gaz, conclut que la pression π exercée dans un métal par ses molécules, croit proportionnellement au nombre de ces molécules, pour des volumes égaux et à la même température. On a : π = constante $\times$ k

k étant le rapport $\frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}}$ qu'il appelle *concentration atomique*, et pour les corps simples la dureté serait proportionnelle à la concentration atomique. Cette égalité se vérifie avec une grande approximation quand on compare les nombres de M. Benedicks, aux coefficients de dureté de Bottone ; on peut dresser en effet le tableau suivant :

	Coefficients de dureté observés (Bottone)	Coefficients de dureté calculés (Benedicks)
Manganèse	0,1456	0,1457
Cobalt	0,1450	0,1446
Nickel	0,1410	0,1408
Fer	0,1375	0,1375
Cuivre	0,1360	0,1364
Platine	0,1107	0,1090
Zinc	0,1077	0,1077
Or	0,0979	0,0980
Argent	0,0990	0,0963
Aluminium	0,0821	0,0821
Cadmium	0,0760	0,0868
Magnésium	0,0726	0,0726
Etain	0,0651	0,0719
Plomb	0,0570	0,0550
Sodium	0,0400	0,0401
Calcium	0.0230	0,0221
C. diamant	0,3010	0,2917

En remarquant que Bottone a employé concurremment deux méthodes peu comparables, que la pureté des échantillons est fortement douteuse, on ne peut être que surpris de l'extraordinaire concordance de ces chiffres. Ils constituent une indication intéressante, mais la loi ne saurait être considérée comme démontrée.

sous le nom de lois de l'écrouissage, M. Faurie a donné les lois de la dureté à la traction.

La dureté d'un métal est rarement considérable; les métaux alcalins sont mous ; le plomb est rayé par l'ongle ; l'étain, le bismuth, le cadmium, le cuivre, l'argent, l'or, le platine, le palladium sont rayés par le carbonate de chaux ; le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, l'antimoine, rayent le carbonate de chaux, mais sont rayés par le verre ; le chrôme raie le verre et peut même le couper.

La ténacité est exprimée en général par le nombre de kilogrammes qu'il faut suspendre à un fil d'un millimètre carré de section pour en amener la rupture ; elle est exprimée par 108 kilog. pour le cobalt, 80 pour le nickel, 62 pour le fer, 35 pour le platine, 34 pour le cuivre, 21 pour l'argent, 16 pour l'or, 12 pour le zinc, 4 pour l'étain, et 2,5 seulement pour le plomb. Elle décroît en général à mesure que la température s'élève.

Quelques millièmes de corps étrangers suffisent pour modifier considérablement la dureté et la ténacité d'un métal ; l'introduction d'un centième de carbone dans le fer fait passer sa résistance par millimètre carré de 35 kilog. au delà de 100 ; de très petites quantités (1 à 2 centièmes) de phosphore, silicium, arsenic, manganèse, tungstène, chrôme, augmentent dans de notables proportions la dureté du fer.

De très faibles proportions de phosphore, arsenic, antimoine, étain, manganèse, nickel, etc., durcissent le cuivre; celui-ci accroît la dureté de l'argent et de l'or ; le plomb et l'étain sont durcis par l'antimoine et l'arsenic. Il en résulte que des métaux qui, purs, ne possèdent pas les propriétés qui peuvent les rendre utiles comme outils à cause de leur dureté trop faible, ou comme matériaux de construction en raison de leur manque de ténacité, peuvent, grâce à l'adjonction de faibles quantités de substances étrangères, se transformer en matières dans lesquelles on peut développer, à volonté, la dureté, la ténacité, l'élasticité selon les exigences spéciales de l'industrie.

II. Elasticité. — C'est la propriété que les métaux posséde-

dent *de résister plus ou moins aux déformations temporaires, sous l'action de forces plus ou moins grandes.* On peut l'envisager elle aussi : 1° indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations ; 2° indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations ; pour désigner séparément ces deux propriétés simples, qui dérivent de la propriété complexe « élasticité », M. Osmond a proposé d'utiliser les mots choisis pour représenter les deux résistances aux déformations permanentes en faisant suivre ces mots de l'adjectif « élastique » ; on aura donc : au 1er cas, *la ténacité* et la *faiblesse élastiques,* au second la *consistance* et la *mollesse élastiques.*

L'acier trempé qui reste élastique sous de grands efforts aura une grande ténacité élastique ; le caoutchouc, qui prend de grandes déformations élastiques, aura une grande mollesse élastique.

III. Plasticité. — La plasticité est la propriété *de résister plus ou moins aux déformations permanentes sous l'action de forces comprises entre des limites plus ou moins rapprochées* ; à la plasticité s'oppose la *fragilité.* On peut dire que la plasticité est la propriété que possèdent certains corps d'éprouver sous l'action de forces extérieures, des changements de forme durables, croissant d'une manière continue ; que la fragilité est la propriété que possèdent d'autres corps de perdre dans les mêmes circonstances, la cohésion qui unit leurs éléments.

La plasticité, comme la dureté et l'élasticité, peut être envisagée : 1° indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations permanentes ; 2° indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations, d'où encore deux propriétés simples dérivant de la propriété complexe « plasticité » : la première est désignée par le mot *aigreur* avec *corps* comme contre-partie ; quant à la seconde elle se confond avec la propriété déjà appelée *consistance-mollesse,* car les axes OY, AY' se confondent eux-mêmes quand on néglige les déformations élastiques.

En réalité, il n'y a pas de corps absolument fragiles, ni

absolument plastiques, il n'y a que des matières de plasticité différente. Quand dans un mode quelconque d'essai mécanique, un métal est soumis à l'action d'une force croissante, il atteint, pour une certaine valeur de la force, sa limite d'élasticité, c'est-à-dire qu'il éprouve un changement de forme permanent, très petit, mais mesurable, et supérieur à une grandeur préalablement fixée par convention ; soit L la valeur correspondante de la force par unité de surface, ou en d'autres termes la limite élastique du corps pour le mode d'essai considéré, soit R la limite de résistance pour le même mode d'essai ; pour un corps absolument fragile, qui ne pourrait supporter sans se rompre la moindre déformation si petite qu'elle fût, L et R se confondraient ; la mesure la plus simple que l'on puisse concevoir de la plasticité est donc la différence :

$$N = R - L$$

ou *intervalle de plasticité* ; la plasticité est nulle si $R = L$, elle est maximum quand R est très grand et L très petit.

On mesure aussi la plasticité par le rapport $n = \frac{R - L}{R}$ qu'on appelle *indice de plasticité*. [La limite de résistance ou charge de rupture R, dans le cas de la traction, représente la charge maximum rapportée à la section actuelle et non pas à la section primitive ou à la section rompue].

Enfin on peut mesurer la plasticité non plus par les limites de charge entre lesquelles le corps est plastique, mais par la déformation que le métal subit entre ces limites. Pour passer de la force à l'effet produit, il faut multiplier par le rapport de la déformation à la force, ou diviser par le rapport inverse. Ce dernier, dans la période d'élasticité parfaite serait évidemment le module d'élasticité ; dans la période d'élasticité imparfaite il a une valeur différente, mais de même nature et du même ordre de grandeur D. Cette troisième mesure de la plasticité qu'on peut appeler *plasticité relative* ou *pratique* est celle que l'on a en vue quand on ne définit pas autrement le mot plasticité ; de même qu'au sens vulgaire, un corps élas-

tique est un corps qui a de grandes déformations élastiques, par exemple le caoutchouc qui en réalité a un module d'élasticité très faible et qui est en réalité très peu élastique.

On voit en définitive que la plasticité est une propriété mesurable des métaux, qu'elle est une fonction de la limite élastique et de la ténacité, et qu'on peut la mesurer de trois manières différentes. Ces trois grandeurs s'annulent pour les corps absolument fragiles ; pour les corps absolument plastiques l'intervalle de plasticité devient égal à la ténacité ; l'indice de plasticité devient égal à 1 ; la plasticité relative n'a généralement pas de valeur assignable. Enfin à chaque mode d'essai correspond une plasticité particulière, et les mots *plasticité, malléabilité* peuvent être considérés comme synonymes.

Pour le cuivre essayé à la traction : si $L = 12$ kilog. ; $R = 40$ kilog. on trouve :

Intervalle de plasticité. $40 - 12 = 28$ kilog.

Indice de plasticité . . $\dfrac{40 - 12}{40} = 0{,}7$

Plasticité pratique . . . $\dfrac{40 - 12}{9000} = 0{,}003$

en regardant le module D comme égal, en nombre rond, à 9000 entre la limite élastique et la rupture.

— La plasticité varie singulièrement d'un métal à l'autre ; tandis quelle est nulle chez les uns comme le bismuth, l'antimoine, qui se brisent sous le choc et se laissent facilement réduire en poudre, elle est extrêmement grande chez d'autres comme l'aluminium, l'argent, le platine et l'or ; ce dernier peut être réduit en feuilles de 1/12000 de millimètre d'épaisseur, et on peut transformer un milligramme d'or en un fil de $3^{m},40$ de long. La plasticité devient dans certains cas un défaut grave ; c'est ainsi que le plomb et l'étain sont trop plastiques pour pouvoir résister à la compression, à la traction, à la flexion ; que l'or et l'argent n'offrent que peu de résistance à la flexion transversale, et que beaucoup de métaux purs sont dans le même cas.

Ces différences de plasticité sont nettement mises en évidence par les expériences de M. W. Spring, relatives à la compression de limailles métalliques.

Son appareil de compression est constitué par un cylindre d'acier fondu de 38 millimètres de diamètre sur 50 de hauteur, coupé en deux moitiés par un plan passant par l'axe et portant à son intérieur une cavité cylindrique ayant même axe que lui, dans laquelle seront placées les matières à comprimer; grâce à cette disposition, il est facile d'extraire les blocs solides formés sous l'influence de la pression. Les deux moitiés du cylindre entrent exactement dans un logement pratiqué à l'intérieur d'une pièce de fonte de 22 centimètres de diamètre sur 5 d'épaisseur et, afin d'éviter tout écartement des deux moitiés du cylindre, l'ensemble est fileté coniquement à l'extérieur et les deux parties sont serrées l'une contre l'autre d'une façon inébranlable par un un écrou puissant. Dans le vide cylindrique s'engage un piston en acier de même forme qui reçoit la pression au moyen d'un système particulier de leviers.

De la limaille de *plomb* soumise dans cet appareil à une pression de 2000 atmosphères se prend en une masse compacte, dans laquelle le microscope ne peut distinguer le moindre vestige des grains primitifs de limaille ; celle-ci est soudée en un seul bloc identique à une masse obtenue par fusion. Sous une pression de 5000 atmosphères, le plomb ne résiste plus à la poussée du piston de l'appareil, il fuit par tous les joints, comme s'il était liquide, et le piston est pressé jusqu'au fond du cylindre; quand on ouvre l'appareil on trouve partout des plaques minces de plomb qui ont exactement l'aspect de lames obtenues par voie de laminage. La densité du plomb ainsi obtenu est 11,50, celle du plomb fondu est de 11,3.

Étain. — Sous une pression de 2000 atmosphères il donne lieu à une liaison de sa limaille aussi parfaite que celle du plomb; dès 4000 atm. il commence à couler par tous les joints, puis bientôt l'écoulement s'arrête pour recommencer sous la pression de 5500 atm.; quand on continue de comprimer, il s'arrête encore de nouveau, reprend sous une

charge plus forte et ainsi de suite jusqu'à 7500 atm. où la coulée du métal est continue.

Le *bismuth* en poudre fine soumis à une pression de 6000 atm. se prend en un bloc identique à du métal fondu, et dont la cassure est cristalline comme la sienne ; sa densité est 9,893, celle du bismuth fondu 9,9.

Les parcelles de limaille de *zinc* ne se soudent pas sous une pression de 260 atm. ; sous 700 atm., il y a commencement de liaison, mais le bloc se brise facilement et tombe en poussière ; avec un grossissement de 50 diamètres, on distingue très nettement des vides entre les grains de limaille qui ne se touchent que par quelques points. Sous 2000 atm. l'union devient telle qu'on peut limer le bloc, mais sous le marteau il se brise, et la cassure, examinée au microscope, montre encore des vides qui séparent certains grains de limaille, tandis que d'autres sont très nettement soudés ; sous 4000 atm. il ne reste que quelques rares vides qu'on a souvent de la peine à découvrir ; sous 5000 atm. enfin, la continuité est parfaite dans le bloc qu'on peut limer et marteler comme une masse obtenue par fusion.

A 130 degrés, température à laquelle la plasticité du zinc est la plus grande, la poudre de ce métal se soude mieux encore et donne un bloc à cassure cristalline.

La liaison de la limaille d'*aluminium* est faible sous la pression de 4000 atm. et on ne peut limer le bloc sans en arracher des grains mal adhérents ; sous 5000 atm. le bloc peut être limé mais il se brise encore sous le marteau ; enfin à 6000 atm. la liaison est parfaite, l'aluminium est devenu malléable, sa densité, 2,561, est celle d'un bloc de métal fondu.

La limaille de *cuivre* se comporte comme celle d'aluminium.

L'*antimoine* pris en poudre fine et tout à fait dépourvu de l'éclat métallique, se soude plus difficilement que ne le font le cuivre et l'aluminium ; à 5000° la surface du bloc prend l'éclat métallique, tandis que le centre demeure pulvérulent et gris mat ; à partir de 5000 atm., l'éclat métallique gagne de plus en plus la profondeur.

Enfin, la *mousse de platine* éprouve un commencement de liaison à 5000 atm. mais le bloc est encore friable avec une cassure terne. Des pressions plus élevées ne lui donnent pas une liaison aussi parfaite que celle observée avec les métaux précédents.

On le voit, la faculté qu'ont les métaux de se souder par pression, est en raison inverse de leur dureté.

MM. Ewing et Rosenhain qui ont examiné au microscope une surface métallique bien polie, puis légèrement attaquée, ont remarqué que sa structure la montre comme constituée par des grains de forme irrégulière à contours bien délimités, la surface de chaque grain consistant en une multitude de facettes cristallines, d'orientation déterminée. Lorsqu'on soumet le métal, à froid, à des actions mécaniques telles que martelage, tréfilage, laminage, les grains qui le composent sont déformés; par l'étirement ils deviennent plus longs dans la direction suivant laquelle l'opération a lieu, mais cet effet disparaît quand on chauffe à une température convenable et les grains ne présentent plus alors de dimension prédominante dans un sens déterminé. Ces grains ne sont, en somme, que le résultat de cristallisations parties d'un certain nombre de centres et qui, en se rencontrant, ont occasionné les formes plus ou moins irrégulières de ces cristaux élémentaires.

Lorsqu'on observe une surface polie, pendant que le métal est soumis à une traction croissant graduellement jusqu'à la charge de rupture, cette surface subit des changements remarquables; vue sous une illumination verticale, elle montre un grand nombre de lignes noires qui apparaissent sur les faces des grains, sur chacun d'eux elles sont plus ou moins droites et parallèles, mais elles n'ont pas la même direction sur tous; ces lignes sombres ne sont pas des fissures, mais bien des bandes situées le long des plans de glissement; au-delà de la limite d'élasticité, en effet, les cristaux dont chaque grain est formé, glissent les uns sur les autres en prenant la forme de gradins obliques, et ce sont les parties de surfaces obliques ainsi mises au jour, qui, ne réfléchissant pas verticalement la lumière, se présentent sous l'aspect de lignes ou d'étroites

bandes noires ; en lumière oblique au contraire on les voit brillantes sur fond noir. Quand l'étirement dépasse un certain degré, on voit se former sur certains grains, un second système de bandes qui croisent les premières ; elles sont dues à un glissement suivant un nouveau plan de clivage, et l'angle sous lequel les deux systèmes de bandes se croisent dépend de l'inclinaison de la surface polie sur les plans de clivage ou de glissement. Pendant l'étirement, la surface, d'abord polie, devient inégale par suite du chevauchement des grains, elle est pleine de trous et de bosses, son étude microscopique nécessite un perpétuel changement de mise au point.

Les bandes apparaissent également bien sur une surface polie, non attaquée où les grains ne sont pas visibles avant la traction, et en se croisant elles forment des sortes de hachures qui déterminent nettement le contour des grains. Ces bandes de glissement se manifestent aussi bien par compression que par traction et, dans les deux cas, elles présentent exactement les mêmes caractères ; la torsion d'une barre au delà de la limite d'élasticité fait apparaître des bandes semblables, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de torsion.

L'aspect de ces bandes de glissement varie un peu suivant le métal sur lequel elles se produisent. Avec l'*argent* elles se montrent particulièrement bien, les cristaux sont grands et les lignes sombres, droites ; avec le *cuivre* elles sont plus droites et plus régulièrement espacées qu'avec le *fer*. Les bandes des métaux à structure cristalline sont quelquefois parallèles, mais le plus souvent inclinées par rapport aux faces des cristaux ; avec l'*or* et le *plomb*, comme avec le *cuivre*, elles sont particulièrement droites et il en est de même avec tous les métaux très plastiques. On voit aussi fréquemment des lignes en gradins, et même des lignes courbes, qui ne se résolvent pas en gradins sous les plus forts grossissements employés.

Pour plusieurs métaux, des macles apparaissent dans la structure cristalline après la tension : le *cuivre* fondu qui n'en montre pas, en paraît rempli quand il a été forgé, et le recuit

ne les fait pas disparaître ; l'*or* et l'*argent*, après forgeage et recuit, offrent des macles analogues ; le *nickel*, le *cadmium*, le *zinc*, le *plomb* en présentent également, soit avant, soit après avoir été soumis à un effort mécanique.

La plasticité des métaux paraît donc due au glissement d'une partie des cristaux qui les composent le long des surfaces de clivage ou de glissement ; chaque grain est déformé par les mouvements nombreux qui se produisent, par intervalles, à travers sa masse suivant trois plans ou davantage et qui se combinent de manière à permettre au grain de s'accommoder pendant l'étirement à l'enveloppe que lui font les grains voisins; la déformation est discontinue, elle s'effectue par une série de petits mouvements et peut être comparée à celle d'un liquide visqueux.

On peut déduire de là que la déformation non élastique des métaux a lieu par le glissement l'une sur l'autre de parties de cristal dans le grain cristallin, le long de surfaces de clivage ou de glissement ; c'est parce que le métal est un agrégat de cristaux irréguliers élémentaires qu'il est plastique et qu'il est déformable d'une manière quelconque, la plasticité n'étant possible que lorsque chaque partie élémentaire peut changer de forme et de position. Du reste ces parties gardent leur caractère cristallin et dans leur mouvement, qui est une translation, leur orientation reste la même ; en effet l'examen de métaux ayant été soumis à des déformations violentes, montre que leur surface polie et attaquée présente toujours les grains cristallins ; leur forme est modifiée, mais s'ils sont toujours soumis à une tension additionnelle, on voit se développer les bandes obscures comme il a été dit ; l'attaque produit également des cavités polyédriques semblables et orientées de la même façon sur chaque grain, malgré la distorsion que celui-ci a subie.

— De nombreuses propriétés des corps qui ont reçu des noms usuels ne sont que les précédentes considérées dans certains cas particuliers ; par exemple la *ductilité* est la propriété de s'étirer à la filière ou par tout autre mode de compression latérale; la *rigidité* est la résistance à la flexion et s'oppose à la *flexibilité*; la *fissilité* est la résistance

plus ou moins grande à la fissuration, etc. Toutes ces dénominations ont ce défaut commun qu'on ne sait jamais si elles s'appliquent aux forces seules, aux déformations seules, ou aux deux à la fois. On ne sait pas davantage, quand on a en vue les déformations, s'il s'agit de déformations élastiques ou permanentes ; enfin il n'y a pas toujours de terme qui réponde à un certain mode d'essai, ainsi on n'a pas donné de nom spécial à la résistance au cisaillage, au poinçonnage, à la torsion, etc. Pour ces différentes raisons, il est préférable que la même propriété générale garde le même nom dans tous les modes d'essai, et que les propriétés spéciales soient désignées par le nom de la propriété générale à laquelle elles correspondent, suivi du nom de l'essai considéré; on dira donc :

— Dureté ou douceur.	à la traction.
Consistance ou mollesse.	à la compression
Ténacité ou faiblesse	à la flexion
— Elasticité.	à la pénétration
Ténacité élastique ou faiblesse élastique.	au cisaillement
Consistance élastique ou mollesse élastiq^e	à la fissuration
— Plasticité ou fragilité	au striage
Aigreur ou corps	etc...

Causes qui modifient les propriétés des métaux. — Les causes principales qui modifient les propriétés des métaux solides sont le chauffage et le refroidissement lents ou rapides, et le travail mécanique de déformation à chaud ou à froid.

I. INFLUENCE DE LA CHALEUR. — **Températures élevées.** — Le chauffage a pour effet d'augmenter la plasticité des métaux jusqu'à une certaine température au-delà de laquelle elle tend rapidement vers zéro.

A partir d'un maximum plus ou moins rapproché du point de fusion, le métal devient fragile en prenant une structure particulière à grains gros et brillants ou même à larges lamelles qu'on désigne sous le nom de structure de *métal brûlé* ; c'est ainsi que vers 200° le zinc devient assez cassant

pour être pulvérisé, que le cadmium et l'étain deviennent d'une fragilité extrême, un peu avant leur température de fusion. La structure du métal brûlé est d'ailleurs facilitée par la présence de certains corps étrangers : c'est ainsi que l'acier et certains alliages de fer deviennent plus facilement brûlés que le fer.

Un métal brûlé n'a donc pas nécessairement absorbé de l'oxygène comme on l'admettait avant les recherches du colonel Caron ; un métal surchauffé dans une atmosphère oxydante, inerte ou réductrice, et refroidi à l'air, présente, dans sa cassure, la structure de métal brûlé ; il supporte mal les déformations mécaniques sous la presse, le marteau et le laminoir, il est fragile, aussi bien à froid qu'à chaud, mais il peut être régénéré par un réchauffage suivi d'un refroidissement rapide. Un métal *brûlé* est celui dont la constitution moléculaire a été modifiée par un surchauffage de manière à le rendre fragile, aussi bien à froid qu'à chaud.

Un chauffage ou un refroidissement trop rapide qui dilate ou qui contracte inégalement les différentes parties d'un bloc de métal, peut y déterminer des cassures intérieures le plus souvent non apparentes, auxquelles on donne le nom de *tapures* ; le chauffage peut aussi rendre visibles des petites fentes ou *criques*, qui deviennent des *craquelures* quand elles se multiplient dans plusieurs directions, et des *crevasses* quand elles s'agrandissent. Ces défauts naissent au retrait pendant le refroidissement dans les blocs de métal coulé ; s'ils apparaissent au travail de déformation à chaud par la presse, le marteau ou le laminoir, ils sont l'indice d'un métal *brûlé*.

Températures basses. — Si le surchauffage modifie les propriétés des métaux, un abaissement de température au-dessous de certaines limites détermine aussi des modifications dans les propriétés du métal, en dehors bien entendu des changements allotropiques, tels que celui que présente l'étain, par exemple. L'influence du froid reste très faible quand le métal est soumis à des efforts lents, tels que les essais de traction, mais elle devient très considérable en présence de chocs et d'efforts rapides. Dans ce cas la fragilité s'accroît à mesure que la température baisse ; aussi dans

les pays froids le matériel des chemins de fer est-il sujet à des ruptures fréquentes dues à l'accroissement de la fragilité des fers et des aciers sous l'action des basses températures ; c'est pour cette raison qu'en Russie, par exemple, on impose pour la réception des rails des essais à — 15° et même au-dessous.

Pour le fer malléable, la résistance va en décroissant depuis — 80° jusqu'à 100°, au-delà de ce point elle croît jusque vers 300° pour diminuer ensuite de plus en plus; il convient de remarquer qu'aux températures où la résistance est la plus grande, le métal est cassant, et plus sensible au choc. Le fer soudé et le fer fondu se comportent à peu près de la même manière; quant à la fonte, sa fragilité augmente aux basses températures, mais lorsqu'on la chauffe, sa résistance diminue moins que pour le fer malléable, jusqu'au rouge au moins. Avec les autres métaux on observe toujours une diminution de résistance à mesure que la température croît à partir de zéro.

Le froid augmente la résistance à la traction des métaux essayés sous la forme de fils ; l'accroissement de ténacité, qui dépasse cent pour cent avec le fer, n'est que de 26 °/₀ avec l'argent, et après un réchauffement à + 15°, les éprouvettes d'essai qui avaient été refroidies à — 182°, n'ont rien conservé de leur augmentation de résistance à la traction. Sous l'action du froid la résistance de barreaux d'étain et de plomb peut devenir double et triple de ce qu'elle est à la température ordinaire, mais tandis que ces deux métaux présentent vers 15° des allongements à peu près identiques, leur ductilité devient si différente à — 182° que tandis que le plomb ne perd à peu près rien de la sienne, l'étain au contraire se rompt presque sans allongement. A — 182°, la ténacité du mercure est à peu près la moitié de celle du plomb à + 15°. Quant au zinc, au bismuth, à l'antimoine, ils se conduisent d'une autre manière, le froid produit chez eux une diminution de résistance à la traction, qui peut aller jusqu'à la moitié de sa valeur à + 15, et qui peut tenir à la nature franchement cristallisée de ces corps.

L'élasticité des métaux, examinée par des essais au choc,

en laissant tomber sur une plaque massive de fer des échantillons sphériques des corps soumis à l'épreuve, est toujours augmentée par l'abaissement de la température.

— La *trempe* consiste à faire passer plus ou moins vite un métal, d'une température déterminée à une température inférieure en le plongeant dans un bain fluide: ses effets varient principalement avec la nature du métal, avec la différence de température du bain de trempe et de la pièce trempée, avec la conductibilité calorifique, et la chaleur spécifique du bain de trempe, c'est-à-dire avec les facteurs de la vitesse de refroidissement. La trempe se fait dans l'acide carbonique liquide, dans l'eau à diverses températures, dans l'huile, le suif, la glycérine, dans les alliages fusibles, le mercure, l'air, etc.

La trempe ne durcit pas nécessairement le métal trempé ; il convient de distinguer les *trempes positives* et les *trempes négatives*. Les premières ont pour effet de durcir le métal, et c'est à elles exclusivement que s'applique l'expression *prendre la trempe* ; elles déterminent toujours dans le métal des tensions intérieures qui ont pour effet d'en augmenter la fragilité. Les secondes n'augmentent pas la dureté de la pièce trempée.

Les effets de la trempe sont détruits par le *revenu* ; on appelle de ce nom un réchauffage à une température non lumineuse suivi d'un refroidissement plus ou moins rapide, qui fait disparaître les tensions locales occasionnées par la trempe ; on fait *revenir* au suif fondant, au bois brûlant, aux températures de fusion du bismuth, du plomb, du zinc, de divers alliages, etc.

II. Influence du travail mécanique de déformation. — Lorsqu'un métal a été soumis au travail du laminoir, de la filière, du marteau, etc., il a souvent des propriétés fort différentes de celles qu'il possédait avant le travail, il est *écroui*.

L'*écrouissage* est la modification de structure d'un métal qui a subi une déformation permanente au-dessous d'une température particulière (la température de recuit) et se manifeste par une plasticité plus petite ; l'écrouissage qui

augmente la fragilité, augmente aussi la dureté ; le métal écroui perd de l'allongement, mais il acquiert une limite d'élasticité plus élevée qui, suivant les métaux et le degré d'écrouissage, tend vers la charge de rupture. L'*écrouissage* se confond avec la *dureté à la traction* et ce sont les lois de cette dernière que M. Faurie a déterminées comme lois de l'écrouissage.

En appelant F la force par millimètre carré de la section actuelle qui produit sur la longueur L du barreau d'épreuve, un allongement permanent l ; R la force par millimètre carré de section primitive pour laquelle les déformations permanentes commencent à se produire ; K et α deux constantes dépendant de la nature du métal qui doit être à l'état de recuit complet, la différence F — R est ce qu'on appelle l'*écrouissage* et elle est exprimée par la formule :

$$F - R = K \frac{l}{L + \alpha l} \quad \text{ou : } F = R + K \frac{l}{L + \alpha l} \qquad (1)$$

Soit s la section actuelle alors que l'allongement permanent est l, et S la section primitive ; la densité du métal pouvant être regardée comme constante pendant le travail, on a : $s\,(L + l) = SL$.

Multiplions par s les deux membres de (1), remplaçons s par sa valeur $s = \frac{SL}{L + l}$ et divisons tous les termes par S ; nous aurons, en posant $\varphi = \frac{Fs}{S}$

$$(2) \qquad \varphi = \frac{RL}{L + l} + K \frac{Ll}{(L + l)(L + \alpha l)}$$

l'expression (2) fait connaître à chaque instant la *charge*, c'est-à-dire les efforts rapportés à l'unité de section primitive en fonction des allongements permanents. En construisant pratiquement les courbes des efforts en fonction des déformations permanentes, on vérifie aisément que (1) représente la loi de l'écrouissage tandis que (2) représente celle des déformations permanentes.

Pour les cuivres du Chili, R étant égal à 5,

on a : $K = 200$; $\alpha = 5$

Pour les cuivres de Rio, R étant égal à 5 :

on a : $K = 200$; $\alpha = 4,5$

Recuit. Ses lois. — Les effets de l'écrouissage sont détruits par le *recuit*, et celui-ci est soumis à des lois qui ont été énoncées par M. A. Le Châtelier. Ce savant les a établies en chauffant à des températures et pendant des temps variables, des fils métalliques écrouis par une série de passages à la filière, et les essayant à la traction après le refroidissement ; ses expériences l'ont conduit aux résultats ci-dessous :

1° à une même température la valeur de l'écrouissage (défini par la limite élastique du métal, et sa résistance à la rupture mesurées à la température ordinaire) va constamment en décroissant sous l'influence du recuit, en tendant vers une valeur limite déterminée, avec une vitesse qui peut être très grande au début du recuit et devenir de plus en plus faible à mesure qu'elle se rapproche de sa limite.

2° la valeur limite de l'écrouissage, après un recuit prolongé à une température donnée, est d'autant plus faible que cette température est plus élevée.

On a trouvé par exemple pour un fil de cuivre écroui chez lequel l'effort limite d'élasticité L, et l'effort de rupture R mesurés à froid et rapportés à 1^{mm} de section initiale du fil étaient : L = 42 kilog. ; R = 43 kilog.

Durée du recuit.	L à 300°	R	L à 350°	R	L à 430°	R
12 min. . .	$39^k,5$	$41^k,0$	$26^k,5$	$33^k,8$	$11^k,0$	$27^k,2$
15 » . .	33,0	37,0	11,0	27,2	»	26,6
1 heure. .	26,0	33,6	»	26,9	»	26,5
5 » . .	12,0	27,4	»	26,9	»	26,5
10 » . .	»	27,1	»	26,9	»	26,5

3° la valeur limite à laquelle l'écrouissage est ramené par un recuit prolongé, à une température donnée, croît avec sa valeur initiale avant recuit, mais elle croît moins rapidement; on a trouvé par exemple pour un fil de cuivre écroui, les valeurs suivantes de la résistance à la rupture, rapportée à 1^{mm} de section initiale du fil :

Avant recuit	27k.,5	32k.,0	43k.,0
Après recuit prolongé à 350° .	25,7	26,3	27,5

On conclut de ces lois : 1° qu'*à une même température* un métal se déforme, sous l'action d'une charge donnée, avec une vitesse qui décroît constamment en tendant vers un état déterminé d'équilibre. La grandeur des déformations, qui correspondent aux différents états d'équilibre, croît plus vite que celle des charges qui les ont produites. La charge de rupture obtenue dans un essai de traction à vitesse de mise en charge constante va en croissant avec cette vitesse ; dans les mêmes conditions, une même charge donne lieu à des allongements qui diminuent quand la vitesse de traction augmente. Les déformations produites par des chocs de même intensité sont d'autant plus faibles que la vitesse du choc est plus grande.

2° *Quand la température augmente,* toutes choses égales d'ailleurs, les déformations produites par une même charge vont en croissant ; les résistances à la rupture vont en décroissant.

M. A. Le Châtelier regarde toutes les variations, soit avec le temps, soit avec la température, des propriétés mécaniques des métaux comme devant être des conséquences immédiates des lois qui régissent le recuit.

Lorsqu'un métal ayant subi un recuit complet, est soumis à l'essai de traction, il commence à se déformer sous l'action d'une force R, par millimètre carré de section primitive et il s'allonge au fur et à mesure que sa résistance augmente. Si on conduit l'opération très lentement, de manière telle que la charge aille toujours en croissant, d'une façon continue autant que possible, on reconnaît presque immédiatement qu'il est impossible d'obtenir pour des accroissements réguliers et continus de la longueur, des accroissements de la charge qui soient, eux aussi, réguliers et continus ; tandis que les allongements s'effectuent avec régularité, le métal ne résiste que par à coups, présentant, à des intervalles de temps peu sensibles d'abord et paraissant égaux, puis peu à peu de plus en plus marqués, des pertes de charge régulièrement croissantes.

De même qu'un métal brûlé peut être régénéré, c'est-à-

dire remis dans un état d'équilibre moléculaire normal, par un réchauffage suivi d'un refroidissement brusque, un métal *écroui* est ramené à son état normal par un réchauffage suivi d'un refroidissement lent, c'est-à-dire un *recuit* ; le recuit est une opération qui rétablit l'équilibre moléculaire et fait disparaître les tensions locales.

III. Déformations permanentes et rupture des métaux soumis a des efforts. — **Propagation des déformations.** Hartmann a montré que la déformation des métaux soumis à des efforts (compression, flexion, traction, etc.) ne se propage pas progressivement d'un point à tous les points voisins, mais qu'elle se fait par ondulations en se subdivisant en zones discontinues géométriques, distribuées d'après des lois bien déterminées.

Lorsqu'on opère avec un barreau d'épreuve gradué, il est aisé de constater que l'allongement ne se produit pas en même temps sur toute la longueur, et qu'il n'est pas le même en toutes les parties qui s'allongent. Il semble que le barreau soumis à la traction se comporte comme s'il était formé de plusieurs portions d'une certaine longueur λ se déformant successivement et indépendamment les unes des autres, tout comme si les divisions naturelles en nœuds et ventres qui prennent naissance pendant les vibrations d'une tige encastrée, pouvaient persister d'une certaine manière pendant les déformations, soit élastiques, soit permanentes : λ serait la distance comprise entre deux nœuds consécutifs et en posant $K = \alpha\,\chi$ c'est-à-dire en regardant K comme proportionnel à α, ce que M. Faurie a vérifié par l'expérience, la formule (1) de la page 193 pourrait alors s'écrire :

$$F - R = \chi \frac{l}{\frac{L}{\alpha} + l}$$

et $\frac{L}{\alpha}$ exprimerait la demi longueur d'onde de déformation λ

En somme, quand on soumet à la traction une éprouvette d'un métal plastique, outre les faits généralement

observés et souvent décrits qui précèdent le maximum de charge, il se produit parfois un phénomène spécial qui fait apparaître le mécanisme intime de la déformation et qui montre, à priori, que la loi fondamentale de l'écrouissage doit être une fonction, non de la simple longueur L mais d'une fraction constante $\frac{L}{\alpha}$ de cette longueur. On constate en effet, dans certaines conditions, la production tout le long de l'éprouvette, de nœuds et de ventres équidistants, assez peu distincts d'ordinaire, mais quelquefois aussi très fortement accusés. Ces phénomènes se produisent dans les fils, dans les tiges et les barrettes quand la longueur est égale à 50 ou 60 fois environ la plus petite dimension transversale ; ils sont certainement dus à l'interférence de l'action de la charge qui agit à l'extrémité inférieure, avec la réaction qui agit à l'autre extrémité.

Quand on opère sur des éprouvettes de trop faible section, il est difficile de se mettre suffisamment à l'abri des causes d'erreur tenant à l'irrégularité des recuits, irrégularités qui prennent dans ce cas une très grande importance à cause de l'influence exagérée des actions superficielles dues à l'oxydation ; on obtient de bons résultats et des nodalités très nettes avec des fils de cuivre de 3 millimètres de diamètre sur 200 de long ou avec des tiges de laiton de 150 millimètres carrés de section sur un mètre de longueur.

Les nodalités se produisent encore normalement quand après avoir écroui des éprouvettes et les avoir recuites une première fois, on leur fait subir à nouveau plusieurs passes de traction et plusieurs chaudes ; on ne constate rien d'analogue dans les déformations par laminages, ou par torsion ; les nodalités dans la déformation par traction sont donc bien dues à l'action d'interférence que nous avons signalée.

Quand la charge a atteint son maximum, l'éprouvette d'essai ne se déforme plus sur toute sa longueur, mais seulement sur une fraction de cette longueur ; à ce moment la déformation se localise sur une longueur égale à $\frac{L}{x}$, puis

bientôt, tandis que la charge diminue, elle cesse aux deux nœuds de l'*onde de déformation*, s'étend de part et d'autre du ventre sur deux régions de plus en plus petites, et finalement, la charge diminuant toujours, elle ne persiste plus qu'au ventre; à ce moment la charge atteint un minimum, et la rupture a lieu. Si aux divers moments de la traction, la déformation se produisait toujours par un mécanisme du même genre, l'allongement commencerait aux nœuds, puis s'étendrait de part et d'autre, gagnant lentement le ventre; et après avoir franchi l'onde entière et s'être répercuté sur les ondes voisines, il recommencerait aux nœuds, s'étendant de nouveau comme il vient d'être dit, et ainsi de suite.

La formule (2) $\varphi = \frac{RL}{L+l} + K \frac{L}{L+l} \frac{l}{L+\alpha l}$

permet de déduire les valeurs des allongements au moment des maxima de charge et de montrer que ces allongements sont, dans les limites qui ne dépassent pas les erreurs d'observation, égaux aux allongements observés.

En effet, en différenciant par rapport à l, l'équation (2) qui donne les allongements en fonction des efforts rapportés à l'unité de section primitive, on a :

$$\frac{d\varphi}{dl} = \frac{RL}{(L+l)^2} + KL \frac{L^2 - \alpha l^2}{(L+l)^2 (L+\alpha l)^2},$$

en égalant à zéro, et ordonnant par rapport à $\frac{l}{L}$, on obtiendra une équation qui devra déterminer les allongements correspondant aux points singuliers de la courbe de plasticité :

$$\frac{l^2}{L^2}\left[\alpha^2 R + K\alpha\right] + 2\alpha R \frac{l}{L} + R - K = 0$$

d'où :

$$\frac{l}{L} = -\frac{R}{\alpha R + K} \pm \frac{1}{\alpha^2 R + \alpha K}\sqrt{\alpha K(\alpha R - R + K)}$$

qui donne pour $\frac{l}{L}$ deux valeurs de signes contraires ; la valeur positive, qui est la plus petite, correspond au maxi-

mum de l'énergie potentielle élastique ; la valeur négative, qui est la plus grande, correspond au maximum de l'énergie cinétique de traction. Dans la pratique, les deux charges voisines, *maximum d'énergie potentielle élastique*, et *maximum d'énergie cinétique de traction*, sont réunies sous l'appellation commune, impropre, de *charge de rupture*.

En appliquant ces formules on trouve pour le cuivre, par exemple : en appelant A l'allongement observé exprimé en millièmes de la longueur primitive, A_g l'allongement au moment de la charge maxima, A_g' l'allongement au commencement de la striction :

Cuivre du Chili...... $R = 5$; $K = 200$; $\alpha = 5$; $A_g = 0{,}393$; $A_g' = 0{,}437$; $A =$ de 0,350 à 0,400
Cuivre de Rio Tinto.. $R = 5$; $K = 200$; $\alpha = 4{,}5$; $A_g = 0{,}413$; $A_g' = 0{,}467$; $A =$ de 0,350 à 0,430

les valeurs correspondantes des charges sont : en appelant Φ la charge observée rapportée à la section primitive : Φ_g la charge qui correspond à A_g ; Φ_g' la charge qui correspond à A_g' :

Cuivre du Chili... $\Phi_g = 23{,}6$; $\Phi_g' = 22{,}47$; $\Phi =$ de 22,6 à 23,3
Cuivre de Rio Tinto $\Phi_g = 23{,}9$; $\Phi_g' = 23{,}40$; $\Phi =$ de 23,0 à 23,5

Ces charges étant, comme R exprimées en kilogrammes. On voit que Φ_g et Φ_g' sont très voisines et difficiles à séparer dans la pratique ; Φ_g' échappe à l'observation si l'on ne prend des précautions minutieuses et spéciales et toutes deux diffèrent de plusieurs kilog. de la charge de rupture proprement dite.

Les expériences suivantes faites à la section technique de l'Artillerie, indiquent des particularités spéciales intéressantes en ce qui concerne le caractère et le mode de propagation des ondes de déformation.

Quand une barrette d'aluminium est soumise à un effort de traction, ou que la limite élastique est atteinte, on voit apparaître à sa surface des ondulations régulières formant deux systèmes conjugués : ce sont des nappes très étendues, d'apparence fugitive, mais très appréciables au toucher ; ces ondulations ne sont pas continues, elles se propagent par

bonds suivant des zones également inclinées sur la direction de l'effort. Le phénomène se poursuit jusqu'au moment où la déformation se localise dans une des ondulations, en produisant une striction sous la forme d'une dépression de même inclinaison que cette ondulation. Au delà de la striction, la rupture se produit en général, soit suivant une dépression d'un des deux systèmes, soit suivant la bissectrice de l'angle formé par deux dépressions conjuguées. Les ondulations se correspondent exactement sur les deux faces de la barrette, par suite elles ne sont pas dues à un simple mouvement de la couche superficielle.

On observe des faits analogues avec un laiton fortement écroui ; dès que la limite élastique est atteinte on voit se produire, immédiatement et brusquement, une série de déformations rectilignes très nettes, faisant toutes rigoureusement le même angle avec la direction de l'effort, et s'étendant sur la surface à mesure que la traction augmente ; ce ne sont pas des lignes, au sens géométrique du mot, mais de véritables dépressions dont la largeur atteint plusieurs millimètres, et qui laissent apercevoir un réseau très fin de stries parallèles aux deux systèmes conjugués de déformations.

L'acier à 25 centièmes de nickel donne lieu à des phénomènes du même genre. Aussitôt que la limite élastique est atteinte, toute la surface se recouvre d'une sorte de damier, constitué par des lignes faisant toutes un même angle avec la direction de l'effort. Les ondulations, très larges, apparaissent de suite, comme celles de l'aluminium, mais leur propagation se fait d'une manière presque continue, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre ; quelquefois elles affectent la forme d'un X dont les branches constituent un système de lignes ayant la même inclinaison sur l'axe que les lignes isolées. Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à ce qu'il se forme une striction, au milieu d'un ensemble d'ondulations qui se localisent dans une zone bien déterminée. En dehors de cette zone où se trouvent réparties les déformations très nettes, la barrette ne garde aucune trace de ces mouvements moléculaires qui sont tout à fait passagers. Si l'on interrompt un instant l'action de l'effort, l'ondulation qui est en jeu s'arrête brusquement,

pour reprendre au même point dès que la traction s'exerce à nouveau.

Ces expériences démontrent bien que la déformation des métaux soumis à des efforts ne se propage pas progressivement d'un point à tous les points voisins, mais qu'elle se fait par ondulations, en se subdivisant en zones discontinues, distribuées géométriquement d'après des lois bien déterminées.

— La déformation produite par une force donnée sur un fragment de métal, dépend du temps pendant lequel cette force agit, et le phénomène est plus ou moins marqué selon la nature du métal considéré ; très sensible avec le plomb il est presque inappréciable avec le cuivre dans les conditions ordinaires d'essai ; ce dernier métal est intéressant parce qu'on utilise l'écrasement de cylindres de cuivre (*crushers*) pour mesurer les pressions explosives, soit dans des espaces clos, soit dans les bouches à feu et que l'écrasement de ces *crushers* se fait dans des temps infiniment plus courts que ceux qui correspondent aux expériences de tarage. D'études faites par M. Charpy avec un appareil permettant de faire varier la durée d'écrasement de plusieurs minutes à un dixième de seconde, il résulte que l'écrasement produit par une charge donnée est d'autant plus faible que le temps d'action de la charge est plus court, tant qu'on n'atteint pas les durées pour lesquelles se présente le phénomène que MM. Sarrau et Vieille ont appelé *fonctionnement dynamique*. L'étude de l'écrasement produit par une charge constante agissant sans vitesse initiale, permet également de retrouver cette influence du temps. Il résulte de ces expériences que les pressions explosives exécutées au moyen de cylindres crushers, évaluées en se servant des tables de tarage actuellement usitées, sont trop faibles et doivent être multipliées par un coefficient dont on ne connaît encore que l'ordre de grandeur et qui doit être compris entre 1,1 et 1,2.

DEUXIÈME PARTIE

LES MÉTAUX DANS LEURS RELATIONS AVEC LES AUTRES CORPS

CHAPITRE VI. — DES COMBINAISONS EN GÉNÉRAL

Variations thermiques qui accompagnent la combinaison.— Quand des corps simples mis en contact donnent lieu à ce qu'on appelle une réaction, ils disparaissent et à leur place on trouve d'autres corps dont les propriétés peuvent être très différentes ; si on chauffe par exemple un mélange de 208 grammes de plomb en lamelles avec 32 grammes de soufre en poudre, le soufre fond d'abord et se réduit ensuite en vapeurs ; bientôt le plomb devient incandescent en un point, la combustion se propage rapidement à toute la masse et quand elle est terminée, au lieu du soufre et du plomb primitifs, il reste une substance bleuâtre, d'aspect métallique, cristalline, cassante, qui n'est autre que du sulfure de plomb identique à la galène qu'on trouve dans certains filons. Si dans le mélange de plomb et de soufre on a placé un appareil thermométrique capable d'en donner à chaque instant la température, on peut constater, en chauffant graduellement le mélange, que sa température monte peu à peu et que si au

moment où l'incandescence se manifeste en un point, on supprime la source de chaleur, le thermomètre accuse tout d'un coup, malgré cette suppression, une élévation de température très grande ; au moment où se fait la combinaison, il se dégage en un temps très court, une quantité considérable de chaleur qui produit l'incandescence, cette quantité de chaleur a été mesurée et trouvée égale à $20^{cal},3$.

L'expérience nous apprend donc que si l'on met du soufre et du plomb en présence dans des conditions telles que ces corps puissent réagir l'un sur l'autre, ils se combinent, c'est-à-dire qu'ils disparaissent en formant un autre corps dont le poids est rigoureusement égal à la somme des leurs, mais qui en diffère par un certain nombre de calories devenues sensibles. Ce qui se passe avec le plomb et le soufre a lieu dans tous les cas. Quand un système de corps, c'est-à-dire de FORMES de la matière pesante, se change en un autre système, le phénomène est toujours accompagné d'une variation thermique ; la seule différence essentielle que l'expérience nous montre exister entre un composé et ses composants est défini par la mise en jeu d'un nombre fixe de calories qui tantôt apparaissent sous la forme de chaleur sensible, tantôt disparaissent en devenant de l'énergie interne, mais qui, dans les deux cas, ont pour effet de modifier les mouvements dont sont animées les particules matérielles, c'est-à-dire la force vive de ces particules ; ce sont là des faits d'expérience indépendants de toute théorie et de toute hypothèse.

Le moment auquel la combinaison commence n'est pas toujours facile à déterminer, ni le début d'une réaction aisé à définir. M. Berthelot a appelé l'attention sur cette question par plusieurs séries d'expériences, en particulier par celles qui se rapportent à l'action de l'oxygène sur l'argent entre 200° et 550°.

Elles semblent montrer que les débuts de la combinaison n'obéissent pas encore aux lois régulières qui se manifestent lorsque le phénomène est dominé par une influence prépondérante qui détermine un régime permanent, ces lois ne sont pas applicables aux origines du phénomène; c'est ainsi que la conductibilité électrolytique des solutions salines se manifeste

au début avec des tensions fort inférieures au voltage susceptible de déterminer une électrolyse régulière et continue. De même, l'onde sonore ne devient régulière qu'à quelque distance du centre d'ébranlement, de même aussi l'onde visible excitée dans une masse d'eau par un choc localisé. Certaines circonstances empêchent la combinaison, à ses débuts et tant qu'elle porte sur de très petites quantités de matière, de tendre vers un état fixe absolument déterminé; celui-ci représentant seulement la moyenne qui s'établit entre une multitude de molécules éprouvant des réactions réversibles ; de là résultent des équilibres mobiles en vertu desquels les mêmes particules éprouvent des modifications inverses et réciproques ; c'est ainsi que certaines molécules d'argent sont tour à tour oxydées, tandis que des molécules d'oxyde, précédemment formées, sont réduites (C. R. *131*, 1165). La combinaison peut présenter à ses débuts, comme cela a lieu à l'origine de la plupart des phénomènes physiques, des irrégularités qui s'effacent ensuite quand la prépondérance d'un genre déterminé d'énergie est devenue suffisante pour imprimer aux réactions une marche systématique et un régime régulier.

Il arrive fréquemment qu'après avoir formé un corps en partant de deux ou de plusieurs autres on puisse, à l'aide du premier, reproduire ceux desquels on est parti tout d'abord : ainsi, en chauffant du soufre et du plomb, nous avons fait de la galène ; en portant celle-ci à très haute température, nous pourrons obtenir du soufre et du plomb. Il en sera de même, dans un grand nombre de cas : de la chaux et de l'acide carbonique qui, à une certaine température, disparaissent en donnant du carbonate de chaux, réapparaissent quand on chauffe ce dernier au rouge vif. On peut d'ailleurs provoquer, à l'aide des énergies électrique, lumineuse, etc., des phénomènes du même genre que ceux que nous venons d'effectuer sous l'action de la chaleur.

Mais on ne peut pas toujours retirer aussi facilement d'un composé les éléments qui ont servi à le former. En mettant en présence de l'oxyde d'argent et de l'acide carbonique, ils s'unissent à la température ordinaire pour faire du carbonate d'argent, mais celui-ci, quand on le chauffe, donne de l'acide

carbonique, de l'oxygène et de l'argent métallique, et on aura bien souvent un résultat du même ordre. D'une manière générale, quand des corps, simples ou composés, s'unissent pour en former un autre, celui-ci peut, sous des influences diverses, ou bien reproduire le système duquel on est parti, ou bien engendrer un autre système plus ou moins complexe de corps. On en arrive donc tout naturellement à se demander si les produits de la décomposition d'un corps préexistaient dans ce corps et, inversement, si, après la combinaison de deux substances, les composants conservent dans le composé, leur existence individuelle, ou quelque chose de cette existence.

Modes multiples de décomposition des corps composés. — Examinons d'abord la décomposition d'un composé binaire : il est à remarquer immédiatement que les éléments qu'on en peut retirer n'apparaissent pas toujours identiques à eux-mêmes.

Faisons passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension un excès de poudre d'étain, il se produit du chlorure d'étain, et comme sa chaleur de dissolution est fort petite ($0^{cal},4$), le phénomène sera sensiblement le même, que l'on emploie peu ou beaucoup d'eau. Plongeons maintenant un barreau de zinc dans la solution obtenue, nous observerons dans tous les cas la précipitation d'étain métallique, mais celui-ci présentera des *aspects* très divers, suivant le degré de concentration de la liqueur employée ; il offrira toutes les transitions imaginables entre une poudre très divisée et des cristaux nets et brillants ; chacun de ces dépôts a une densité différente et des propriétés générales variant en même temps que la densité. Le même chlorure d'étain pourra donc donner de l'étain sous une multitude d'aspects, et tous les métaux permettraient de constater des phénomènes du même genre ; on ne voit intervenir ici aucune énergie capable de modifier le métal à mesure qu'il se dépose, et l'on ne saurait admettre que, s'il existe dans son chlorure dissous, il s'y trouve à la fois sous une quantité d'aspects différents.

Les choses sont plus nettes encore quand il s'agit de la décomposition de corps autres que les composés binaires. Nous savons que l'acide azotique, par exemple, s'unit aux

diverses bases en dégageant des quantités de chaleur plus ou moins grandes, et donne des azotates qui offrent entre eux un certain nombre d'analogies. Si l'on soumet ces sels à l'action de la chaleur, tous se décomposent, mais ils le font de façons très différentes : l'azotate de potasse donne de l'oxygène et un azotite ; celui de plomb donne de l'oxygène, de l'oxyde de plomb et de l'hypoazotide ; avec celui de cuivre on obtient de l'oxyde de cuivre, de l'oxygène et un mélange d'azote et de plusieurs de ses composés oxygénés, etc. On n'en pourrait pas raisonnablement conclure qu'il existe de l'azotite de potasse et de l'oxygène dans le salpêtre ; que l'azotate de plomb contient oxygène, oxyde de plomb et hypoazotide, tandis que celui de cuivre renferme tous les corps que nous avons indiqués plus haut. Chaque azotate est une FORME déterminée de la matière pesante possédant une existence individuelle ; il ne renferme ni acide, ni base, ni azote, oxygène et métal, et pas davantage les combinaisons deux à deux de ces éléments. Mais de tous ces azotates, on peut tirer d'autres corps simples ou composés, c'est-à-dire d'autres FORMES de la matière pesante, en modifiant d'une manière ou d'une autre le mouvement des particules de cette matière, soit en rendant la chaleur perdue au moment de la combinaison de l'acide et de la base, soit en changeant d'une autre façon la force vive intérieure ; les produits de la décomposition auront toujours un poids égal à celui de l'azotate décomposé, ils différeront de cet azotate par une quantité de chaleur en plus ou en moins, quantité qui suffit pour caractériser cette différence.

Parmi les azotates, celui d'ammonium est tout à fait remarquable par la manière dont s'effectue sa décomposition pyrogénée ; il fond à 125°, et, vers 200°, il commence à donner lieu à un dégagement de gaz ; du protoxyde d'azote se produit seul entre 200° et 300°, mais, au-dessus de cette température, on voit apparaître des produits multiples dus à un mode de décomposition qui consiste en la simultanéité de plusieurs réactions distinctes ; les principales d'entre elles sont, d'après M. Berthelot (*Force des matières explosives*, t. II, p. 182), les suivantes :

$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} = Az^2 + O + 2\ H^2O_{\text{gaz}} + 32,7 \ (^1)$$
$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} = Az^2O + 2\ H^2O_{\text{gaz}} + 12,1 \ (^2)$$
$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} = Az + AzO + 2\ H^2O_{\text{gaz}} + 11,1 \ (^3)$$
$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} = \frac{4}{3}\ Az + \frac{1}{3}\ Az^2O^3 + 2\ H^2\ O_{\text{gaz}} + 25,6 \ (^4)$$
$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} = \frac{3}{2}\ Az + \frac{1}{2}\ AzO^2 + 2\ H^2O_{\text{gaz}} + 33,6 \ (^5)$$
$$AzO^3AzH^4{}_{\text{fondu}} - \frac{2}{5}\ AzO^3\ H + \frac{8}{5}\ Az + \frac{9}{5}\ H^2O_{\text{gaz}} + 34,7 \ (^6)$$

Toutes sont exothermiques, par suite réalisables, mais la manière dont elles se produisent, la prédominance de quelques-unes d'entre elles dépendent de la température à laquelle la décomposition a lieu, et celle-ci à son tour n'est pas constante, mais est en rapport avec la vitesse d'échauffement. Si l'élévation de température est lente, l'azotate d'ammonium se décompose tranquillement en protoxyde d'azote et en vapeur d'eau ; si elle est très rapide, la réaction est violente et donne des produits complexes que l'on observe quand on laisse tomber le sel dans un tube chauffé au rouge sombre : il brûle avec une flamme jaune et une petite explosion. Quand on opère au-dessus de 300°, la réaction réelle se montre à nous comme étant la somme d'un certain nombre de réactions s'effectuant en proportions inégales et sur des quantités différentes de matière, la température de la masse n'étant pas la même en tous ses points. Il en résulte que l'azotate d'ammonium, et tous les corps qui se comportent comme lui, éprouvent en réalité une infinité de modes divers de décomposition qui diffèrent les uns des autres, soit par la nature,

(1) — : + 32,7 = 2. 58,3 — 83,9.

(2) — : + 12,1 = — 20,6 + 2. 58,3 — 83,9.

(3) — : + 11,1 = — 21,6 + 2. 58,3 — 83,9.

(4) — : + 25,6 = $-\frac{1}{3}$. 21,4 + 2.. 58,3 — 83,9.

(5) — : + 33,6 = $-\frac{1}{2}$ (— 1,7) + 2. 58,3 — 83,9.

(6) — : + 34,7 = $\frac{2}{5}$ 34,4 + $\frac{9}{5}$ 58,3 — 83,9.

soit par la proportion des produits qui prennent naissance dans cette décomposition.

Préexistence dans les composés des substances en lesquelles ils se décomposent. — Si, d'autre part, on fait passer dans un tube fortement chauffé, et en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute combinaison au moment du refroidissement, les produits que donne l'azotate d'ammonium en se décomposant à une température quelconque, on obtient finalement de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, toujours dans les mêmes proportions. Dirons-nous que le nitrate d'ammoniaque est formé de protoxyde d'azote et d'eau en lesquels il se sépare entre 200° et 300° ? Le regarderons-nous comme constitué par de l'azote, de l'oxygène et les composés oxydés de l'azote qui peuvent s'en dégager au-dessus de 300° ? Admettrons-nous qu'il contient comme éléments constituants l'oxygène, l'hydrogène et l'azote qu'il donne seuls à très haute température ? Aucune de ces hypothèses n'est fondée, pas même la dernière qui, au premier abord, paraît la plus simple ; il est bien vrai que nous voyons à température très élevée apparaître l'oxygène, l'hydrogène et l'azote seuls, mais il ne saurait en être autrement, et rien n'établit qu'ils préexistent dans le nitrate. Dans l'état actuel de nos connaissances, le dernier degré de décomposition d'un corps est sa réduction en éléments réputés simples, éléments qui, comme nous l'avons montré (p. 139), se distinguent des composés par quelques différences importantes, en particulier par leur chaleur spécifique moléculaire, différences dont nous ignorons les causes, mais qui les font résister à tous les moyens de décomposition actuellement entre nos mains. Lors donc que nous avons épuisé tous ces modes de décomposition sur un corps, la matière pesante qui le constitue doit nécessairement, après une suite de changements plus ou moins complexes, apparaître sous une ou plusieurs des FORMES simples contre lesquelles nos efforts sont demeurés impuissants jusqu'ici ; cela n'établit en rien que ces formes matérielles simples préexistent dans le composé dont nous avons modifié l'énergie interne de bien des façons avant de les obtenir.

Ainsi, partis pour faire l'acide azotique et l'ammoniaque,

puis ensuite l'azotate d'ammoniaque, des éléments oxygène, hydrogène et azote que nous ne savons pas décomposer, nous devons fatalement les retrouver comme résultat définitif de la destruction des composés auxquels ils peuvent donner naissance, sans que cela prouve qu'ils existent dans ces composés. Tout ce que nous sommes en droit d'affirmer, c'est que partant des trois FORMES, azote, oxygène, hydrogène, de la matière pesante, formes qui toutes trois possèdent les caractères de ce que nous appelons des *corps simples*, nous savons avec ces trois éléments produire d'autres FORMES, nombreuses, de la matière pesante possédant les caractères de ce que nous appelons des *corps composés* ; toutes ces formes, tous ces corps diffèrent entre eux par la nature et la quantité du mouvement qui anime leurs particules, et ces différences se traduisent par des quantités de chaleur que nous savons mesurer. Mais rien n'établit que certains de ces corps soient parties constituantes des autres, et la destruction de chaque composé, tout en pouvant s'effectuer d'une infinité de manières, devra, en dernière analyse, nous ramener aux trois éléments azote, oxygène, hydrogène, desquels nous sommes partis, puisque, d'une part, nous ne pouvons pas plus détruire que créer de la matière pesante, et que, d'autre part, les éléments réputés simples ont résisté jusqu'ici à tous nos moyens de décomposition.

Par suite, rien dans la manière dont les corps se décomposent ne nous autorise à admettre que les substances qu'on en peut retirer y préexistent. En comparant entre elles les propriétés des composés et celles de leurs composants, nous arriverons à la même conclusion.

Persistance ou disparition des propriétés des éléments dans les composés. — Dirigeons, comme nous l'avons fait tout à l'heure, un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension un métal divisé, du fer par exemple ; nous formons du chlorure de fer et l'expérience nous apprend que ce chlorure possède : 1° un certain nombre de réactions communes aux sels de fer dissous et que nous regardons comme des caractères du fer, ou plutôt de ses dissolutions ; 2° un certain nombre de réactions que le chlore dissous pré-

sente également et qui nous servent à le caractériser : en particulier il donne, quand on le mélange avec une dissolution d'argent, un précipité de chlorure d'argent. On pourrait tirer argument de cette expérience pour dire que le chlorure de fer, possédant certaines propriétés du chlore, contient réellement cet élément simple.

Faisons maintenant agir le chlore sur de l'éthylène, ces gaz s'unissent à volumes égaux pour faire de la liqueur des Hollandais ; avec le gaz des marais, le chlore donnera lieu à la formation de divers composés parmi lesquels le formène trichloré ou chloroforme ; or, si l'on traite une dissolution de liqueur des Hollandais ou de chloroforme dans l'alcool, par une solution alcoolique de nitrate d'argent, elles ne donnent pas lieu à une double décomposition, il ne se forme pas de chlorure d'argent. On en peut cependant retirer du chlore, car si l'on fait passer de la vapeur de chloroforme, par exemple, dans un tube chauffé au rouge et qu'on la fasse arriver ensuite dans une solution de nitrate d'argent, le précipité de chlorure d'argent se produit en abondance.

Conclurons-nous de là que le chlore existe dans le chlorure de fer et n'existe pas dans le chloroforme ou la liqueur des Hollandais ? Admettrons-nous qu'il existe dans ces trois corps, mais qu'il a dans l'un la propriété de donner lieu à des doubles décompositions et qu'il ne la possède pas dans les autres ? N'est-il pas préférable de laisser de côté ces hypothèses et de nous en tenir à ce que nous montre l'expérience, savoir : que les corps quels qu'ils soient, engendrés avec du chlore, ont une existence propre, qu'ils sont définis dans leurs relations avec les corps générateurs par la quantité de chaleur dégagée ou absorbée au moment de leur formation, quantité mesurable avec exactitude, et qui, indépendamment de toute théorie, caractérise bien la différence qu'il y a entre le corps considéré et ses composants. L'expérience nous montre, en outre, que ces divers corps, engendrés avec un élément commun, n'ont pas tous les mêmes propriétés ; il nous appartient de distinguer celles-ci et de les comparer entre elles, mais quant aux raisons qui font que des corps différents ont des propriétés analogues ou différentes, elles nous échappent

absolument encore ; il est vraisemblable qu'elles se rattachent au mouvement des particules matérielles, mais toutes les théories imaginées pour rendre compte de ces différences, pour pénétrer dans ce qu'on appelle la *constitution des corps*, ne nous ont rien apporté jusqu'ici que des hypothèses associées à un certain nombre de données expérimentales.

Revenons à notre chlorure de fer de tout à l'heure ; nous avons dit que sa dissolution présente un ensemble de propriétés qui nous servent à caractériser les sels de fer, et l'on pourrait encore tirer argument de ce fait en faveur de l'existence de ce métal dans ces sels. Mais si nous considérons, d'autre part, ces composés nombreux qui se forment quand le fer se trouve en présence d'un métal alcalin et des éléments du cyanogène, les ferrocyanures et ferricyanures qui ont pour types les prussiates jaune et rouge de potasse, l'expérience va nous fournir d'autres données. Une dissolution de ces corps ne donne pas lieu aux doubles décompositions qu'on observait avec les combinaisons du fer précédemment considérées ; on ne saurait y mettre le fer en évidence par ses réactions ordinaires, mais on le retrouve dès qu'on a détruit le cyanure complexe par un procédé convenable. Irons-nous conclure que le fer existe dans son chlorure et non pas dans le cyanure jaune? Admettrons-nous que dans ce dernier il y a du potassium, mais pas de fer? Prétendrons-nous que dans le prussiate de potasse, le fer est engagé dans quelque mystérieux *groupement moléculaire* que l'observation et l'expérience sont impuissantes à nous montrer ? N'est-il pas plus simple et plus conforme à l'idée que l'on se fait aujourd'hui d'une matière unique, capable de revêtir des formes diverses dont rien *à priori* ne limite le nombre, de constater simplement ce qui résulte de l'observation, c'est-à-dire que le chlorure de fer aussi bien que le ferrocyanure de potassium sont des corps doués d'une existence propre, et diffèrent de leurs composants par une certaine dose d'énergie interne que définit et mesure leur chaleur de formation à partir de ces composants? Quant à la raison qui fait que le premier conserve certaines propriétés de ces composants, tandis qu'il en est autrement du second, il nous appartient de la chercher, sans nul

doute, mais jusqu'à présent nous n'avons pas pu la découvrir.

Il va sans dire, du reste, que les exemples que nous venons de citer ne sont pas des faits rares et isolés; tous les dérivés chlorés, bromés, iodés, etc., obtenus par voie de substitution, ne donnent lieu à aucune double décomposition avec les sels d'argent ; ce n'est qu'après leur destruction qu'on peut constater la présence du chlore, du brome, de l'iode par leurs réactifs ordinaires. Le fer, dont nous avons vu les propriétés disparaître si complètement dans ses cyanures complexes, n'est pas le seul métal capable de se comporter ainsi; le chrome, le cobalt, le manganèse, le platine, etc., sont susceptibles de former des combinaisons du même genre dans lesquels l'un des métaux constituants ne peut être mis en évidence par ses réactifs habituels.

La disparition des propriétés de l'un des composants d'un corps peut être constatée également dans de nombreux composés d'un autre ordre : M. Frémy a montré, par exemple, que le sesquioxyde des sels violets de chrome est soluble dans l'ammoniaque, et qu'il donne des composés peu stables, les sels ammoniaco-chromiques, qui rappellent les combinaisons ammoniaco-cobaltiques ; or, dans ces combinaisons, les propriétés du chrome et celles de l'ammoniaque ne peuvent plus être mises en évidence par des phénomènes de double décomposition. On peut, en outre, retirer des sels ammoniaco-chromiques, des bases complexes dont les dérivés halogénés sont tels, qu'une partie de l'élément halogène qui a servi à les former est masquée comme le chrome lui-même, ne donne pas lieu à une double décomposition avec les sels d'argent, et ne peut être déplacée sous la forme d'hydracide par les acides énergiques ; le plus souvent, le tiers de l'élément halogène qu'on peut retirer du corps envisagé se comporte de cette manière, tandis que les deux autres tiers peuvent être mis en évidence par les réactifs habituels.

La disparition des propriétés d'un corps dans certaines des combinaisons auxquelles il peut donner naissance appartient, d'ailleurs, aussi bien aux constituants composés qu'aux éléments simples : si, par exemple, on fait agir à basse température l'anhydride sulfurique sur le gaz ammoniac, on obtient

une masse acide qui, traitée avec précaution par de l'eau froide, s'y dissout lentement; la liqueur mise en contact avec un excès de carbonate de baryte qui enlève l'acide sulfurique libre, puis filtrée et évaporée dans le vide dépose de beaux cristaux de sulfamate d'ammoniaque qu'on peut représenter par la formule : $SO^3, 2\,AzH^3$; ces cristaux redissous dans l'eau ne donnent lieu à aucune double décomposition avec les sels de baryte; le chlorure de platine n'en précipite que la moitié de l'ammoniaque sous la forme de chloroplatinate; ce n'est qu'après un séjour prolongé dans l'eau ou après ébullition avec ce liquide que le sulfamate d'ammoniaque, devenu sulfate ammoniacal, donne lieu aux doubles décompositions que l'on regarde comme caractéristiques de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique.

On constate un phénomène du même genre quand on met l'éthylène et l'acide sulfurique en présence : l'éther éthylsulfurique, ou acide sulfovinique, qui prend naissance dans ces conditions, peut s'unir à la baryte pour donner un sel soluble dans l'eau, et ce n'est qu'après l'avoir détruit qu'on obtient la production du sulfate de baryte par voie de double décomposition.

Tel est encore le cas d'intéressants composés, les chromosulfates, récemment découverts et étudiés par M. Recoura. Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 90° de l'alun de chrome,

$$Cr^2O^3, 3\,SO^3 + K^2SO^4 + 24\,H^2O,$$

il perd la moitié de son eau; on peut dès lors le maintenir à 110° sans qu'il fonde, et cela jusqu'à ce qu'il ait perdu les deux tiers de l'eau restante; il est alors changé en un composé nouveau, le chromosulfate de potasse $(Cr^2\,4\,SO^4)K^2 + 4\,H^2O$. Celui-ci est lentement soluble dans l'eau; sa dissolution étendue ne précipite pas avec le chlorure de baryum, elle ne donne rien avec les réactifs ordinaires du chrome, mais elle précipite immédiatement avec l'acide picrique, le chlorure platinique, etc., comme le font les sels ordinaires de potasse; si on fait bouillir la dissolution, le chromosulfate se transforme en alun de chrome qui présente alors ses réactions accoutumées.

M. Recoura a préparé des chromosulfates autres que celui de potasse, tous jouissent des mêmes propriétés : l'acide sulfurique et le chrome n'y sont pas décelés par leurs réactifs ordinaires, tandis que le second métal y est mis en évidence par les siens. Quant à l'acide chromosulfurique $(Cr^2\,4\,SO^4)H^2$, c'est un acide fort dont la chaleur de neutralisation par la soude est égale à $66^{cal},4$; celle de l'acide sulfurique par la même base étant $63^{cal},4$. C'est d'ailleurs un composé peu stable qui peut être engendré à l'aide des acides sulfurique et chromique, et avec un dégagement de chaleur à la suite duquel les propriétés des composants ont disparu, en même temps que se manifestent celles du corps qui résulte de leur union.

— En définitive, toutes les fois que des corps se combinent, et de quelque manière que la combinaison ait lieu, l'expérience nous apprend : 1° que la réaction est toujours accompagnée d'une variation de chaleur; 2° que les corps mis en présence disparaissent pour faire place à d'autres; 3° que le poids de la matière pesante est demeuré invariable; 4° que, suivant les cas, on retrouve dans le composé, ou on n'y trouve plus, certaines propriétés des composants. En un mot, quand un système de corps se change en un autre système, les données fondamentales qui paraissent caractériser chaque corps sont, d'une part, la nature et la quantité du mouvement dont sont animées les particules de ces corps, d'autre part, la masse de ces corps, c'est-à-dire le poids moléculaire, et la transformation de l'un des systèmes en l'autre est définie par la variation d'énergie interne, qui peut elle-même être mesurée par la quantité de chaleur mise en jeu. L'expérience ne nous apprend pas autre chose ; elle permet de constater que des corps différents peuvent avoir, ou n'avoir pas, des propriétés communes, elle ne nous indique rien sur la cause de ces propriétés; en particulier, lorsque des corps engendrés par un élément commun, associé à des éléments différents, présentent certaines propriétés qui appartiennent aussi à cet élément commun, cela ne prouve en rien que celui-ci existe encore dans les composés auxquels il a contribué à donner naissance.

Formules symboliques des réactions. — Nomenclature écrite. — Cela posé, les corps étant considérés

comme des FORMES diverses d'une matière unique, différant entre elles par la quantité d'énergie interne qu'elles possèdent, et ne contenant en réalité aucune des substances qui ont servi à les engendrer, on est conduit à se demander ce que signifient les formules employées dans les équations chimiques.

Or, si nous mettons en présence, de la chaux et de l'anhydride carbonique par exemple, nous observons qu'il se forme du carbonate de chaux en même temps qu'il se dégage 29,8 unités de chaleur; nous exprimons le fait en disant que ces deux corps se sont unis pour former du carbonate de chaux, mais ce n'est là, après tout, qu'une forme de langage. Si nous voulons représenter graphiquement la réaction, nous écrivons :

$$C\,O^2 + Ca\,O = C\,O^2,\ Ca\,O_{\text{ppté}} + 29^{\text{cal}},8 \text{ (1)}$$

Cela ne veut pas dire que le carbonate de chaux contient en réalité de la chaux et de l'acide carbonique ; la base et l'acide, en perdant $29^{\text{cal}},8$, ont éprouvé une modification essentielle, le système chaux + acide carbonique s'est changé en une troisième forme de la matière pesante dans laquelle ne se retrouvent plus les deux premières, et qui diffère de l'ensemble de ces deux-là précisément par les $29^{\text{cal}},8$ dégagées au moment de la transformation.

On peut, du reste, engendrer le carbonate de chaux d'une autre manière, avec du carbone, de l'oxygène et du calcium, par exemple, et exprimer le fait par la formule :

$$C + O^3 + Ca = C\,O^3\,Ca.$$

celle-ci ne signifie pas que le carbonate de chaux renferme les trois éléments précités, et si nous écrivons :

$$C + O^3 + Ca = C\,O^3\,Ca_{\text{ppté}} + 269^{\text{cal}},1$$

cela veut dire simplement que les trois corps, charbon, oxygène et calcium, se sont changés en un quatrième corps qui diffère de leur ensemble par $269^{\text{cal}},1$ en moins. Ces formules ne veulent en aucune façon dire que le carbonate de chaux contient réellement un ou plusieurs de ses générateurs composés ou simples; elles expriment seulement qu'étant donné

(1) — : + 29,8 = 269,1 — 94,3 — 145,0.

un système chimique en équilibre représenté par le premier membre de l'égalité, il est possible, au moyen de certains procédés que l'expérience fait connaître, d'en tirer de nouveaux systèmes également en équilibre, et cela à la condition absolue de mettre en jeu la quantité de chaleur que nous écrivons au second membre des égalités. De plus, si, par des moyens quelconques, on peut rendre aux systèmes écrits aux seconds membres la chaleur perdue au moment de leur formation, on revient aux premiers systèmes et les corps qui les constituent réapparaissent dans leur état primitif.

Les formules *brutes*, les formules *rationnelles*, quelle que soit la notation adoptée, ne représentent donc pas autre chose que des transformations possibles; elles indiquent que, partant de telles ou telles formes de la matière pesante, on peut, à l'aide de procédés convenablement choisis, et en opérant sur des poids déterminés des substances employées, obtenir une ou plusieurs autres formes de cette matière; que la transformation est accompagnée d'une variation thermique qui définit et mesure la différence qu'il y a entre le système engendré et le système générateur. Les équations représentent d'ailleurs ordinairement l'un des modes les plus faciles de production d'un certain corps particulièrement considéré.

Si les formules rationnelles n'expriment en aucune façon qu'un corps déterminé renferme ses générateurs, à plus forte raison en est-il de même des schémas dits *formules de constitution* dans lesquels figurent le plus souvent, non pas même des corps réels, mais des radicaux hypothétiques dont l'existence n'est qu'une fiction et auxquels on attribue des propriétés imaginaires. Ces figures symboliques, qui prétendent représenter non seulement les radicaux que l'on admet exister dans le corps considéré, mais encore la position qu'ils occuperaient les uns par rapport aux autres, peuvent avoir certains avantages comme procédés mnémoniques permettant de se rappeler ou de retrouver des formules un peu complexes; elles ne sauraient aller au delà. Si les corps réels n'existent plus dans les composés qu'ils produisent, à plus forte raison les *résidus*, les *radicaux* hypothétiques ne sauraient s'y trouver, et les formules dans lesquelles ils figurent

ne représentent autre chose que les hypothèses imaginées pour les construire.

La chimie ainsi entendue, disait M. Mascart dès 1873 (¹), « est une sorte de jeu d'arithmétique ; on donne aux éléments toutes les aptitudes nécessaires, le nombre de liens voulu, pour expliquer la formation des composés ; c'est comme si ceux-ci existaient déjà virtuellement dans les corps simples, comme si chacun d'eux portait en soi le plan des types qu'il servira à constituer ; lorsqu'un composé se présente, on ne se préoccupe que d'un seul point : faire le compte et le classement des affinités ». Il n'y a rien à changer à cette appréciation aujourd'hui. — « Toutes les théories d'atomes, d'éléments, de fluides, dit de son côté M. Berthelot (²), naissent d'une invincible inclination de l'esprit humain vers le dogmatisme ; la plupart des hommes ne supportent pas demeurer suspendus dans le doute et dans l'ignorance ; ils ont besoin de se forger des croyances, des systèmes absolus. »

Peut-être ces représentations symboliques ont-elles quelque utilité dans la science, en excitant et en soutenant l'imagination de ceux qui ne peuvent se résigner à rester sur le pur terrain de l'expérience ; mais, quoi qu'il en soit, on ne saurait méconnaître qu'il y aurait un danger scientifique à ce que certaines hypothèses devenant suffisamment accréditées pour que leur caractère soit très fréquemment méconnu, elles arrivassent à passer pour des vérités expérimentales définitivement établies.

Cette tendance à représenter par des symboles graphiques, souvent d'ailleurs fort complexes, la prétendue constitution des corps, n'est peut-être pas d'ailleurs sans se rattacher par quelque lien avec une autre tendance, parfois exagérée, à représenter par une formule algébrique tout un ensemble de phénomènes ; sans doute, quand il s'agit de lois et de théories destinées à les réunir entre elles, l'intervention du calcul devient nécessaire, mais dans l'étude des sciences physiques, il doit rester un instrument précieux dont il ne faut se servir

(1) Mascart, *les Théories chimiques dans l'enseignement* (*Revue scientifique*, 2ᵉ série, 12 avril 1873, p. 970).

(2) Berthelot, *Origines de l'alchimie*, p. 320.

qu'avec prudence et dont l'usage ne saurait être illimité; l'observation, l'expérience et le raisonnement tiennent dans ces sciences le rôle principal, et le champ qu'ils offrent au savant est assez vaste pour qu'il n'ait pas besoin de sortir de son domaine en ayant trop souvent recours à des développements mathématiques, qui n'ont plus guère de Physique ou de Chimie que le nom.

En définitive, nous voyons la matière pesante se manifester à nous sous un nombre illimité de FORMES plus ou moins stables, que nous appelons des *corps*, formes caractérisées d'une part, par la nature et la quantité du mouvement qui anime leurs particules, de l'autre, par la masse de ces particules, c'est-à-dire par le poids moléculaire. Nous ne savons rien de précis sur la nature, la masse absolue, la distance de ces particules, ni sur l'ordre de grandeur des forces qui peuvent s'exercer entre elles; mais les phénomènes thermiques donnent la preuve et, jusqu'à un certain point, la mesure des travaux que les forces particulaires effectuent dans les réactions, et le calorimètre est devenu pour les chimistes un instrument aussi indispensable que la balance. Tout phénomène chimique qui s'accomplit ne produit expérimentalement que des efforts mécaniques, électriques ou calorifiques; or, on sait estimer en calories la valeur d'un courant électrique, on connaît l'équivalent mécanique de la chaleur, il n'est donc pas besoin de chercher aux phénomènes chimiques d'autre cause que celle dont provient la chaleur elle-même, et l'on peut, sans recourir aux hypothèses, analyser tous les phénomènes dus à la combinaison ou à la décomposition.

CHAPITRE VII. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES CORPS SIMPLES

PREMIÈRE SECTION. — ACTION DES MÉTAUX LES UNS SUR LES AUTRES. ALLIAGES

Les métaux mis en présence les uns des autres, à l'état fondu, peuvent se combiner en donnant des composés parfaitement définis et cristallisés ; tels sont les alliages de sodium et de mercure qui se présentent en longues aiguilles brillantes, le laiton qui cristallise en octaèdres réguliers, les amalgames d'argent de l'arbre de Diane ; tels sont également les alliages d'étain avec les métaux du platine préparés par H. Sainte-Claire Deville et Debray ; $Pt^2 Sn^3$ en rhomboèdres dont l'angle est très voisin de 90° ou en cubes ; $Sn^3 Ir^2$ en gros cristaux cubiques souvent disposés en trémies semblables à celles du chlorure de sodium; $Sn^2 Ru$ est en cubes comparables par leur éclat et par la dimension des cristaux, aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé ; $Pd^3 Sn^2$ ainsi que les alliages $Ag^3 Sn^2$, $Cu^3 Sn^2$ se présentent sous l'aspect de belles lamelles fines et brillantes.

Le refroidissement d'un liquide métallique ne donne du reste pas toujours naissance à des cristaux, quand il est brusque on n'en obtient même que d'une façon exceptionnelle, et la masse refroidie présente à première vue une apparence homogène avec les caractères extérieurs d'un métal ; il peut cependant y avoir alors combinaison, mais le composé

produit demeure mélangé intimement à l'excès de l'un des métaux employés ; c'est même là le cas le plus général dans lequel rentrent un grand nombre des alliages industriellement employés.

Quand deux métaux s'unissent, leur combinaison s'accuse par une variation thermique ; tantôt la quantité de chaleur mise en jeu est considérable, c'est ce qui a lieu par exemple quand on met en contact à froid le mercure avec un métal alcalin, la formation des divers amalgames solides de potassium et de sodium dégageant de 18 à 57 calories. Des variations considérables de température peuvent être également observées quand on mélange des métaux fondus ; ainsi lorsqu'on mêle brusquement du zinc et du cuivre en fusion le dégagement de chaleur est si grand que souvent la matière est projetée hors du creuset par suite de la volatilisation d'une partie du zinc ; lors de la combinaison du cuivre et de l'aluminium, l'action est si vive que la masse devient incandescente. Au contraire l'union du potassium et du sodium, en formant des alliages solides, est très peu exothermique et c'est aussi ce que l'on observe lors de la formation des amalgames d'argent, ce qui fait que ces derniers sont fort peu stables ; Joule a obtenu toute une série de ces amalgames cristallisés en faisant varier les proportions relatives des deux métaux de manière à avoir de 1 à 50 atomes d'argent pour un de mercure, et ces cristaux paraissent se former comme il arrive pour un mélange de sels isomorphes qui peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions. Ces phénomènes sont d'accord avec ceux que M. Berthelot a observés en mesurant les quantités de chaleur dégagées quand on met l'argent en contact avec le mercure ; la formation des amalgames à partir de l'argent ordinaire en feuilles est très peu exothermique :

$$Hg + Ag = Hg\ Ag + 2^{cal.},36$$
$$Hg^3 + Ag = Hg^2\ Ag + 1^{cal.},53$$
$$Hg^{7/6} + Ag = \frac{1}{6}(Hg^7\ Ag^6) + 2^{cal.},17 \text{ (Arbre de Diane)}$$

nombres qui, rapportés à l'argent cristallisé, deviendraient

respectivement + 0,23 ; — 0,40 ; + 0,24, et dont la petitesse montre bien le peu d'affinité chimique qui existe entre le mercure et l'argent cristallisé.

La couleur des alliages diffère le plus souvent de celle des métaux constituants, et elle varie avec leur proportion relative. Le laiton, qui est jaune quand il contient par exemple 80 °/₀ de cuivre, est blanc s'il n'en renferme que 30 °/₀ ; le maillechort est blanc ; l'or devient rouge quand on l'allie avec une certaine quantité de cuivre ; mêlé à de l'argent il donne un alliage vert, etc. ; ce que nous avons dit de la coloration des métaux purs (p. 158) s'applique d'ailleurs aux alliages.

Etude de la nature chimique des alliages

Nous avons dit que dans un certain nombre de cas, un alliage renferme des composés définis, on comprend qu'ils doivent exercer une influence capitale sur les propriétés générales de l'alliage ; à côté de composés définis, il peut exister des mélanges isomorphes, espèces de combinaisons à proportions variables dont l'influence sur les propriétés peut être aussi grande que celle des vrais composés ; enfin les métaux mis en présence peuvent ne donner lieu ni à des combinaisons, ni à des mélanges isomorphes. L'étude des propriétés générales des alliages permet de se rendre compte, au moins jusqu'à un certain point, de la constitution chimique de ces corps ; elle consiste en un système de méthodes de recherche qui se contrôlent réciproquement.

I. Méthode basée sur la fusibilité des alliages. — 1° **Alliages binaires.** — Un premier fait ressort de l'étude de la fusibilité des alliages, c'est qu'ils ne sont pas des corps amorphes comme les verres et les résines, mais des agrégats de substances cristallisées, tout comme les roches naturelles et les mélanges salins obtenus par fusion. En effet, les matières amorphes passent lentement de l'état solide à l'état liquide en traversant la consistance pâteuse sans qu'aucune absorption brusque de chaleur vienne accuser une discontinuité quelconque du phénomène ; au contraire la solidification des

alliages commence brusquement par la formation de cristaux quelquefois discernables à l'œil, et en tout cas affirmant leur existence par un dégagement subit de chaleur ; aussi M. Le Châtelier a-t-il pu étendre aux alliages de deux métaux les faits qu'il a observés en examinant l'action de la chaleur sur des mélanges salins cristallisés. Il a reconnu qu'un semblable mélange ne se solidifie pas tout entier à une température constante comme le fait un corps pur, que la solidification commence à une température déterminée, progresse à mesure que le refroidissement continue, et devient complète à une seconde température également déterminée. Le degré auquel la solidification commence doit être considéré comme le point de fusion du mélange salin ou de l'alliage considéré, il correspond au point de cristallisation des solutions aqueuses.

Si l'on construit une figure en prenant pour coordonnées les compositions des mélanges et les températures de solification correspondantes, on obtient les courbes de solubilité des sels ou celles de fusibilité des mélanges ; elles sont analogues entre elles, et composées d'autant de branches distinctes qu'il peut du mélange fondu primitif, se déposer de corps solides à un état différent. Chacune des substances mises en présence, chacun de leurs états allotropiques différents, chacune de leurs combinaisons distinctes, correspondent à des branches différentes de la courbe qui se coupent deux à deux ; de plus, à part les cas exceptionnels de sursaturation, ces branches ne peuvent être observées expérimentalement en dehors de la région limitée par leurs points d'intersection mutuels. Lorsqu'on a affaire à des corps isomorphes, qui peuvent donner lieu à une infinité de mélanges solides chimiquement différents, on obtient une courbe formée d'une branche unique sans points anguleux, qui est en réalité l'enveloppe d'une infinité de branches correspondant à chacun des mélanges isomorphes qui se produisent.

Cas de deux corps ne donnant ni états allotropiques différents, ni combinaisons, ni mélanges isomorphes. — Dans ce cas, la courbe complète de solubilité est, comme l'a fait voir M. Le Châtelier, composée de deux branches qui correspondent l'une au dépôt d'un des corps à l'état solide,

l'autre au dépôt du second. Si l'on considère par exemple une solution de chlorate de potasse dans l'eau, la courbe totale est formée de la courbe de solubilité proprement dite du sel dans l'eau, partant du point de fusion du chlorate, et de la courbe de congélation des solutions diluées, qui part du point de fusion de la glace ; s'il s'agit d'un mélange fondu de carbonate de soude et de sel marin, les deux branches de courbe partent, l'une du point de fusion du chlorure de sodium, l'autre du point de fusion du carbonate de soude : elles sont limitées l'une et l'autre à leur point commun d'intersection.

Certains alliages métalliques présentent une courbe de fusibilité toute semblable, formée de deux branches partant chacune du point de fusion d'un des métaux purs : tel est le cas des alliages de l'étain avec le zinc, le plomb et le bismuth (fig. 27). On peut, par analogie avec ce que donnent les sels, en conclure que ces alliages solides sont formés par la juxtaposition des cristaux des deux métaux constituants.

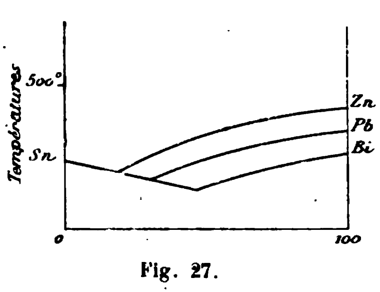


Fig. 27.

Aux températures inférieures à celles qui correspondent au point d'intersection des deux courbes il ne peut exister aucun mélange liquide des deux corps mis en présence, et le mélange correspondant à ce point limite se trouvant à la fois sur les deux branches de la courbe, laisse déposer ensemble les deux corps mêlés, cela dans les proportions mêmes suivant lesquelles ils se trouvent dans la masse liquéfiée ; la cristallisation ne modifie donc pas la composition de ce liquide qui, par suite, se solidifie tout entier à une même température. Ces mélanges qui ont une température constante de solidification, ont été désignés par Guthrie sous le nom de mélanges ou d'alliages *eutectiques* (εὔτηκτος qui fond aisément) et souvent ils ont été considérés, bien à tort, comme des composés définis.

Les mélanges dont la composition est quelconque, laissent cristalliser d'abord celui des deux corps qui est en excès par

rapport à la composition du mélange eutectique, de sorte que peu à peu la composition de la partie laissée liquide se rapproche de celle de ce dernier ; comme en même temps la température descend jusqu'au point de solidification correspondant, il en résulte que pour des alliages de composition quelconque, la solidification s'achève toujours à la même température, qui est celle de solidification du mélange eutectique des métaux considérés.

Cas où les corps mélangés peuvent donner lieu à des combinaisons. — Lorsque les corps mêlés peuvent se combiner comme le font certains sels avec l'eau ou entre eux, la courbe de fusibilité ou de solubilité est formée de branches distinctes et celle qui est relative aux combinaisons, présente, dans certains cas, une forme particulière tout à fait caractéristique. Si la combinaison peut fondre sans se décomposer en abandonnant un de ses constituants à l'état solide, ce qui a lieu pour quelques sels hydratés comme le chlorure de calcium à 2 molécules d'eau $CaCl^2$, $2H^2O$, l'hyposulfite de soude à 5 molécules d'eau, et pour un grand nombre de sels doubles obtenus par voie sèche (sulfate double de cuivre et de potassium, carbonate double de lithine et de potassium), la branche de la courbe de fusibilité ou de solubilité qui se rapporte à la combinaison, présente en général un maximum de température pour un mélange dont la composition diffère peu de celle du composé ; cette température maxima, voisine du point de fusion de la combinaison peut, du reste, être supérieure à la température de fusion de chacun des constituants. L'existence de ce maximum doit être considéré comme l'indice certain d'un composé, mais la réciproque n'est pas exacte et l'absence de maximum ne prouve pas qu'il n'y a pas de combinaison ; c'est ainsi que R. Austen a

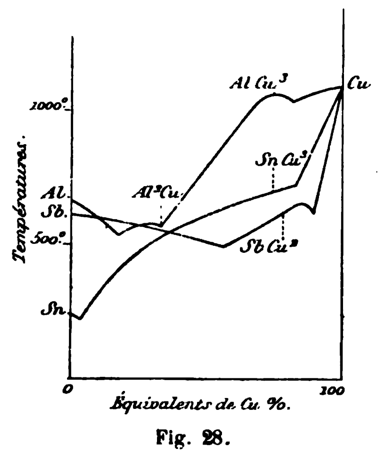


Fig. 28.

caractérisé l'existence des composés $AuAl^2$, SbAl, par leur point de fusion qui est supérieur à celui de chacun des métaux constituants. La figure 28 représente les courbes de fusibilité de quelques alliages semblables : on a isolé $SnCu^3$; $SbCu^2$.

La figure 29 se rapporte aux alliages étain-nickel; étain-aluminium; argent-aluminium; aluminium-antimoine; les courbes de fusibilité ci-contre, déterminées par M. H. Gautier, formées de trois branches, correspondent au cas de combinaisons définies et permettent de prévoir pour les composés les formules Ni^3Sn^2; SnAl ou Sn^3Al^2 ; Ag^2Al et SbAl, ce dernier composé a été isolé par Wright, et son point de fusion, 1040°, est très voisin de celui du cuivre.

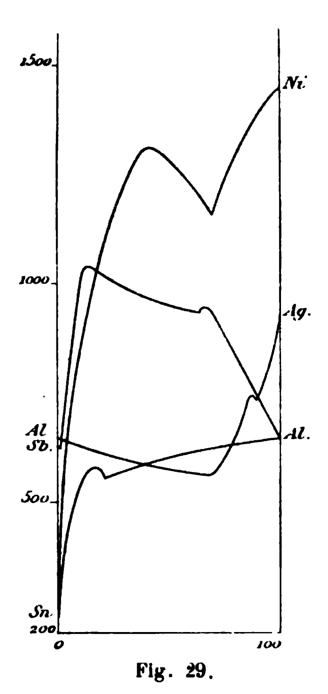


Fig. 29.

Ordinairement, la fusibilité d'un alliage binaire est toujours plus grande que celle de son métal le moins fusible; le contraire a lieu pour les alliages d'étain et d'aluminium renfermant plus de 2 centièmes d'aluminium. On retrouve la même exception chez les alliages d'or et d'aluminium très riches en or, ce qui tient à la formation d'un composé défini Al^2Au fusible à 1070°, c'est-à-dire un peu audessus de l'or. Elle est présentée encore à un haut degré par l'alliage Al Sb qui, d'après Van Aubel, fond de 1078° à 1080° alors que l'aluminium et l'antimoine fondent respectivement à 654° et à 630°.

Cas où les corps mélangés donnent lieu à la formation de mélanges isomorphes. — Certains corps fondus ensemble ont la propriété de cristalliser, ensemble aussi, par refroidissement, en se mélangeant dans les cristaux suivant des proportions variables ; dans le cas des corps trans-

parents, le fait se reconnaît avec facilité par un examen optique, en particulier par la mesure de l'angle des axes dont l'écartement varie d'une manière continue avec la composition des cristaux. Les expériences de fusibilité de mélanges semblables, faites sur des matières organiques fondant vers 100 degrés, ou sur des sels fondant au rouge, ont montré que dans ce cas, la courbe de fusibilité est continue et qu'elle tend à se rapprocher de la droite qui joint les points de fusion des deux constituants ; par suite, dans le cas de corps isomorphes à points de fusion voisins, les mélanges n'auront pas une fusibilité plus grande que les corps séparés ; c'est ce qui a lieu pour les alliages de fer et de nickel, métaux certainement isomorphes, ainsi que pour les alliages d'or et d'argent.

Enfin il existe un cas complexe d'isomorphisme dans lequel un corps donné se mélange isomorphiquement avec une des combinaisons qu'il forme, sans que les deux corps qui sont capables de se combiner soient isomorphes entre eux. C'est le cas du chlorure d'ammonium que M. Bakhuis Roozeboom a montré capable de se mêler isomorphiquement avec le chlorure double de fer et d'ammonium, sans le faire avec le chlorure de fer en excès. M. Le Chatelier a établi que la même propriété appartient au sulfate de soude qui, par fusion suivie de refroidissement, se mêle isomorphiquement avec le sulfate double de soude et de chaux $2 SO^4 Na^2 + SO^4 Ca$; il en est de même pour le sel marin qui est isomorphe avec le chlorure double de sodium et d'argent $Na Cl + Ag Cl$. Dans ce cas les courbes de solubilité sont complexes et ont été encore peu étudiées ; il se pourrait que les bronzes et les laitons appartinssent à cette catégorie.

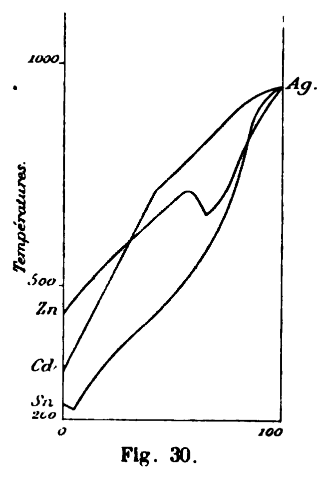


Fig. 30.

Les courbes tracées fig. 30 et qui sont relatives aux alliages de l'argent avec le zinc, le cadmium et l'étain, dont la composition est exprimée par

le poids du moins fusible des deux métaux contenu dans 100 grammes de l'alliage, ont été données par M. H. Gautier ; elles ne ressemblent pas à celles qui répondent aux cas cités précédemment pour les mélanges salins fondus et de plus, tandis que la dissolution d'une petite quantité d'un métal dans un autre plus fusible abaisse en général la température de solidification de ce dernier, on observe ici l'inverse pour deux d'entre eux. L'addition de petites quantités d'argent à du zinc ou à du cadmium élève immédiatement leur température de solidification ; de même l'addition de petites quantités d'antimoine à de l'étain ou à du bismuth élève la température de solidification de ces deux métaux ; or le bismuth et l'antimoine sont nettement isomorphes, l'élévation immédiate du point de fusion du plus fusible des deux métaux paraît donc se rattacher étroitement aux phénomènes d'isomorphisme dans les alliages.

— Nous venons de dire que l'addition d'une petite quantité d'un métal à un autre plus fusible abaisse en général la température de solidification de ce dernier ; les alliages dits *alliages fusibles* présentent de ce fait un exemple remarquable.

L'addition de bismuth à l'étain et au plomb donne des alliages caractérisés par leur fusibilité extrême et dont les principaux sont :

L'*alliage de Newton* (8 de bismuth, 5 de plomb, 3 d'étain) qui fond à 94°,5 ;

L'alliage de 4 parties de bismuth avec 2 d'étain et 3 de plomb, qui fond à 91°,6 ;

L'*alliage de Darcet* (1 de plomb, 1 d'étain, 2 de bismuth) qui fond à 90°.

Lorsqu'à ces trois métaux on associe du cadmium, on obtient des substances encore plus fusibles : tels sont l'*alliage de Wood* (étain 2, plomb 2, bismuth 7 à 8, cadmium 1 à 2), qui fond entre 66 et 71° ; l'*alliage de Lipowitz* (plomb 8, bismuth 15, étain 4, cadmium 3), qui commence à se ramollir dès 55 degrés et qui fond un peu au-dessus de 60 degrés.

M. Le Chatelier a observé d'ailleurs que les maxima des courbes de fusibilité des alliages ne correspondent pas toujours exactement à une composition de la partie liquide

identique à celle des composés définis auxquels ces maxima sont imputables ; il semble qu'il y ait là contradiction avec le résultat indiqué par la théorie des équilibres chimiques de Gibbs, d'après laquelle : à tout maximum d'une courbe de fusibilité correspond nécessairement une composition de la partie liquide identique à celle du dépôt solide qui s'en sépare ; la contradiction disparaît si l'on admet que la composition de la partie solide peut varier d'une façon continue à partir de la combinaison définie, pour se comporter comme un mélange isomorphe de cette combinaison avec le métal en excès, en un mot constituer ce qu'on appelle une *solution solide.*

Quand un alliage est constitué par la juxtaposition en proportions variables de deux éléments, isolément bien définis, un métal simple et une combinaison par exemple, la dilatation de l'alliage sera nécessairement intermédiaire entre celles de ses deux constituants. Si au contraire la dilatation de l'alliage est toute différente, on est en droit de conclure que l'on a affaire à une solution solide ; une étude des alliages cuivre-antimoine et cuivre-aluminium a donné les résultats suivants :

Pour les alliages cuivre-antimoine qui donnent le composé défini $SbCu^2$ (en équivalents $Sb\,Cu^4$), la comparaison des courbes montre qu'au point de fusion maximum correspond un maximum de dilatation, très supérieur à la dilatation du cuivre seul ou à celle de la combinaison définie ; Ce résultat suffit à prouver que l'alliage présentant ces deux maxima ne peut être qu'une solution solide et ne peut être constitué par la juxtaposition de cristaux de cuivre, et de cristaux du composé $Sb\,Cu^2$.

Avec les alliages cuivre-aluminium qui forment les composés définis $Al\,Cu^3$ et $Al^2\,Cu$, le premier ne donne lieu à aucune anomalie dans la courbe de fusibilité, ni dans celle de dilatation. La combinaison $Al^2\,Cu$ présente un point de fusion maximum correspondant à 30 °/₀ de cuivre au lieu de 33 °/₀ qui correspond au composé défini. Entre ces deux teneurs, la courbe de dilatation affecte une montée extrêmement rapide qui semble indiquer également dans ce cas, l'existence d'une

solution solide. Si ces prévisions sont exactes, des indications analogues devront être fournies par les études micrographiques, et les mesures de résistance électrique; il en est bien ainsi pour les alliages cuivre-antimoine auxquels Kamensky a trouvé un maximum de résistance électrique, et Stead une texture homogène pour l'alliage à point de fusion maximum; les expériences du même genre n'ont pas été faites sur les alliages cuivre-aluminium (Fig. 31, 32) (1).

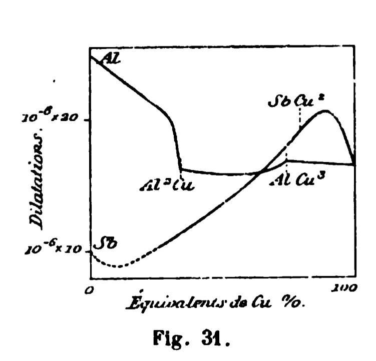


Fig. 31.

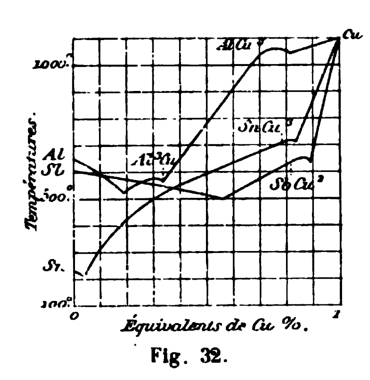


Fig. 32.

Liquation des alliages. — Il arrive souvent que des alliages soumis à un refroidissement lent tendent à se séparer en plusieurs produits différant à la fois par leur composition, leur fusibilité et par d'autres propriétés.

Si, par exemple, on fond parties égales de plomb et de zinc, la matière lentement refroidie se sépare en deux couches comme le fait un mélange d'eau et d'éther; la supérieure est du zinc retenant 12 millièmes de plomb, l'inférieure est du plomb contenant 17 millièmes de zinc.

Les alliages d'étain et de zinc se séparent en deux parties; l'une formée d'un alliage stable fondant à 204° et contenant 91,5 d'étain pour 8,5 de zinc; l'autre se solidifiant au-dessus de 204° et contenant des quantités variables des deux métaux.

Le bronze subit toujours une liquation, la partie supérieure de la matière s'enrichissant en étain. C'est pourquoi lorsqu'on fabriquait des canons de bronze, on était obligé de laisser, à la

(1) — Sur la fig. 32, une faute de gravure, dans la courbe aluminium-cuivre indique Al^3Cu au lieu de Al^2Cu.

partie supérieure, une masse considérable de métal, la *masselotte*, qu'on enlevait plus tard ; le refroidissement lent d'une masse d'alliage aussi considérable qu'un canon donne du reste une substance non homogène ; la moyenne de l'étain est, en centièmes, de 8,9 à l'intérieur, de 9,5 à l'extérieur.

Un alliage de plomb et d'argent contenant de 1 à 15 centièmes d'argent donne par refroidissement lent une abondante cristallisation de plomb sensiblement pur, tandis qu'il reste à l'état liquide un alliage plus fusible des deux métaux ; c'est sur cette propriété qu'est basé le procédé d'enrichissement des plombs argentifères, connu sous le nom de *pattinsonage*, qui permet de concentrer par des cristallisations successives, tout l'argent dans une quantité relativement faible de plomb qu'on soumet ensuite à la coupellation.

La liquation est la conséquence du mode de solidification des alliages indiqué plus haut (p. 224-225) ; les premières parties qui se solidifient sont un métal pur ou une combinaison ; les dernières un alliage eutectique de composition toute différente ; si les divergences de composition, d'un point à l'autre, sont ordinairement faibles, cela tient aux faibles différences de densité des métaux alliés, et surtout à un mode de cristallisation spécial rappelant celui des dissolutions sursaturées. Le premier métal qui se dépose cristallise en lamelles ou en aiguilles très fines qui restent en suspension et forment un feutrage au milieu duquel la solidification totale s'achève : s'il en était autrement, et si les premiers cristaux se séparaient nettement, on devrait toujours trouver dans une région du lingot une partie ayant la composition de l'alliage eutectique, tandis que cela n'arrive que d'une façon exceptionnelle et seulement pour des alliages de métaux dont les densités sont fort différentes, comme c'est le cas pour le plomb et le cuivre.

La liquation peut se produire à une température inférieure au point de fusion de l'alliage ; quand on atteint celui de l'alliage le plus fusible qui puisse se produire, on voit celui-ci suinter en gouttelettes et la masse prendre une apparence caverneuse : elle est alors formée d'un alliage plus difficile à fondre. Ce phénomène se produisait autrefois sur les

plaques de sûreté des chaudières à vapeur, plaques qui devaient se liquéfier à une température correspondante à une pression déterminée ; par suite des liquations dont elles étaient le siège, elles donnaient lieu soit à des fuites, soit à des plaques d'un alliage moins fusible et ne répondant plus aux exigences de la loi protectrice.

Le phénomène de liquation est utilisé pour la désargentation des cuivres argentifères ; le métal fondu additionné de plomb est coulé en disques qu'on soumet à un refroidissement brusque et qui, lentement réchauffés, laissent couler un alliage fusible de plomb et d'argent que l'on n'a plus qu'à passer à la coupelle. La purification de l'étain brut est fondée sur un fait analogue de liquation ; les saumons de métal impur sont placés sur la sole légèrement inclinée d'un four à réverbère que l'on chauffe modérément, l'étain fondu coule peu à peu et se rend à la partie la plus basse de la sole, tandis qu'il reste comme résidu une masse non fusible à cette température, et formée d'un alliage ferrugineux.

Levol et Péligot ont reconnu que souvent pour les deux mêmes métaux, il existe plusieurs alliages qui ne se liquatent pas. On ne saurait en conclure qu'il y a autant de combinaisons définies distinctes, car l'absence de liquation se rencontre chez tous les mélanges eutectiques à point de fusion minimum, ainsi qu'avec certains mélanges isomorphes ; elle peut avoir lieu aussi pour des mélanges quelconques dans lesquels la précipitation du premier métal a commencé à se faire d'une façon uniforme dans toute la masse et en cristaux assez petits pour que le défaut d'homogénéité puisse échapper à l'analyse.

2° **Alliages de trois métaux.** — Les phénomènes sont plus complexes qu'avec les alliages binaires, ils ont été principalement étudiés par M. Charpy, sur les alliages de plomb-étain-bismuth ; cuivre-étain-antimoine ; plomb-cuivre-antimoine ; plomb-étain-antimoine ; zinc-étain-antimoine.

Considérons les alliages d'étain, de plomb et de bismuth : ces trois métaux sont susceptibles de se mélanger en toutes proportions pour former un liquide homogène, et ils ne donnent ni composés définis, ni mélanges isomor-

phes, ni solutions solides; au point de vue des équilibres, ils forment donc le cas le plus simple que puisse présenter un système de trois constituants dans lequel il n'existe qu'une seule phase liquide et trois solides; l'étude de la fusibilité des alliages a permis à M. Charpy de déterminer la composition de la phase liquide qui peut être en équilibre avec les diverses phases solides, c'est-à-dire avec les métaux solides purs.

Les résultats obtenus ont été représentés graphiquement à l'aide du diagramme triangulaire de Thurnston; dans ce système, un point pris à l'intérieur d'un triangle équilatéral représente l'alliage ternaire qui contient des quantités des trois métaux, proportionnelles aux distances de ce point aux côtés du triangle; les sommets correspondent donc aux métaux purs et les points situés sur les côtés du triangle représentent des alliages binaires. Si en chaque point de la surface du triangle, et perpendiculairement à son plan, on porte une longueur proportionnelle à la température du commencement de solidification de l'alliage dont la composition est représentée par le point considéré, le lieu des extrémités de ces perpendiculaires sera une surface qui correspond pour les alliages ternaires, à ce qu'est pour les alliages binaires la courbe de fusibilité.

M. Charpy a construit cette surface en étudiant 56 alliages ternaires de plomb, étain et bismuth. Il a déterminé d'abord les sections de la surface par des plans perpendiculaires à celui du triangle et passant par les côtés; ces sections sont les courbes de fusibilité des alliages binaires et toutes trois ont la même forme, chacune d'elles est formée de deux branches qui partent des points de fusion des métaux purs et se coupent en un point qui correspond à l'alliage binaire eutectique. Les points représentatifs de ces trois alliages eutectiques binaires sont E, E′ E″ (fig. 33); l'alliage eutectique de plomb et de bismuth contient 45 °/₀ du premier métal, 55 °/₀ du second et fond à 127 degrés; celui de plomb et d'étain fond à 182 degrés et renferme 37,5 °/₀ de plomb avec 67,5 d'étain; enfin celui d'étain et de bismuth, qui fond à 133 degrés, est constitué par 58,5 °/₀ de bismuth et 41,5 °/₀ d'étain. Ceci fait, on a déterminé

les températures de solidification d'une série d'alliages dont les points représentatifs sont sur une même droite; chacune de ces séries donne une section plane de la surface, et la connaissance de ces sections permet de construire, par points et par interpolation graphique, les lignes isothermes de la surface, c'est-à-dire les lieux des points représentatifs des alliages dont la solidification commence à la même tempé-

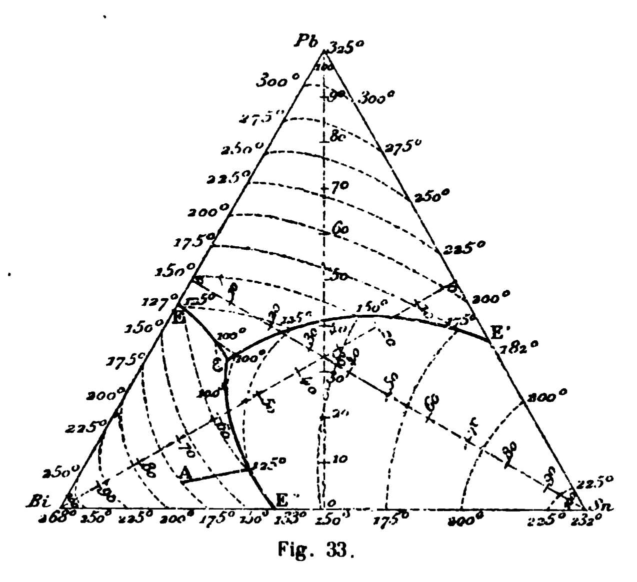


Fig. 33.

rature. (Ces isothermes sont marquées en traits pointillés sur la figure et correspondent à des intervalles de 25 en 25 degrés). On est arrivé à connaître de cette façon la forme de la surface qui se compose, comme le montre la figure, de trois nappes qui se coupent suivant les lignes E ε, E'ε, E''ε, le point ε correspond à l'alliage le plus fusible de la série, ou alliage eutectique ternaire, qui fond à 96 degrés et contient environ 32 parties de plomb, 16 d'étain et 52 de bismuth.

D'après les théories admises sur la solidification des mélanges, chaque nappe de la surface de fusibilité comprend les points représentatifs de tous les alliages qui, à l'état liquide, peuvent exister à une température convenable, en équilibre avec l'un ou l'autre des métaux à l'état solide. Les alliages dont la composition est représentée par des points

qui sont la projection de ceux qui sont situés sur la nappe Pb E ε E′ peuvent être, à l'état liquide, en équilibre avec le plomb solide et au commencement de leur solidification ils laisseront déposer des cristallites de plomb. De même les alliages dont les points représentatifs sont les projections de ceux qui sont situés sur les nappes Bi E ε E" et Sn E′ ε E" peuvent être, à l'état liquide, respectivement en équilibre avec le bismuth et l'étain solides. Les alliages dont les points représentatifs correspondent à la courbe E′ ε peuvent être, à l'état liquide, en équilibre à la fois avec le plomb et l'étain solides ; au commencement de leur solidification ils laisseront déposer ces deux métaux à la fois.

De même les alliages dont les points représentatifs correspondent à E ε ou E″ ε pourront être en équilibre les premiers avec le plomb et le bismuth, les seconds avec le bismuth et l'étain. Enfin l'alliage eutectique ternaire qui correspond au point ε pourra être, à l'état liquide, à 96°, en équilibre avec le plomb, l'étain, le bismuth solides, et en se solidifiant, il laissera déposer ces trois métaux.

Ces considérations se trouvent entièrement vérifiées par l'étude du refroidissement de l'un de ces alliages liquides. Soit, par exemple, celui dont le point représentatif A correspond à un point de la nappe Bi E ε E″ ; si, après l'avoir amené à 250 degrés, on le laisse refroidir, la courbe qui représente la variation de température en fonction du temps, est continue tant que l'alliage demeure liquide ; au moment où une partie de la matière commence à se solidifier, elle présente un point anguleux et prend une direction nouvelle. S'il se sépare du bismuth pur, le point représentatif de la partie liquide se déplacera sur la droite Bi A, puisque les proportions relatives de plomb et d'étain ne changent pas, et il arrive alors sur la ligne E″ ε ; à ce moment (la température étant ici 125°) l'alliage laisse déposer à la fois du bismuth et de l'étain, et le point représentatif se déplace sur E″ ε ; on observe en effet, dans la courbe de refroidissement, un second point anguleux à 125°. Enfin, le point représentatif arrivant en ε, l'alliage laisse déposer simultanément les trois métaux, et la solidification s'opère à température constante ; on observe en effet dans la

courbe de refroidissement, et à 96 degrés, une partie horizontale que l'on retrouve, à la même température, pour tous les alliages de plomb, de bismuth et d'étain.

Les alliages dont la composition est indiquée par tout autre point représentatif que A conduisent à des résultats analogues, ils donnent lieu à trois dépôts successifs dont la nature conduit à classer ces alliages en six groupes qui donnent les dépôts ci-dessous :

	1er dépôt	2e dépôt	3e dépôt
1er groupe	Bismuth	Bismuth et étain	Alliage eutectique ternaire
2e »	Bismuth	Bismuth et plomb	»
3e »	Plomb	Plomb et étain	»
4e »	Plomb	Plomb et bismuth	»
5e »	Étain	Étain et plomb	»
6e »	Étain	Étain et bismuth	»

Lorsque le nombre des corps solides qui peuvent se séparer est supérieur à trois et que parmi eux se trouvent des composés définis binaires ou ternaires, le phénomène est plus complexe ; on peut le ramener au cas précédent en considérant comme constituants, non plus des métaux simples, mais des composés définis qui peuvent se séparer à l'état solide. Ainsi les alliages de cuivre, étain, antimoine, peuvent être considérés comme formés par les constituants Cu ; $SnCu^3$; $SbCu^2$, de la même manière qu'on peut envisager une solution de sel marin comme formée d'eau et de sel, et non par des constituants simples. hydrogène, oxygène, chlore et sodium.

D'une manière générale, pour déterminer comment sont constitués des alliages ternaires, il faut construire la surface de fusibilité correspondante, ce qui exige des expériences d'autant plus nombreuses que cette surface est plus compliquée. On aura, dans la plupart des cas, des indications suffisantes en examinant la structure microscopique (voir p. 240 à 245) d'un certain nombre d'alliages ternaires, après avoir étudié la fusibilité des alliages binaires que forment les métaux considérés.

— Nous voyons en définitive que les alliages binaires don-

nent en général, pendant leur refroidissement, deux dépôts successifs formés, le premier par un corps pur, métal ou composé défini, le second par un mélange eutectique de deux composants dont l'un est celui qui s'est déposé en premier lieu ; ces deux dépôts peuvent se réduire à un seul s'il y a formation de solutions solides.

Avec les alliages ternaires, on observera en général trois dépôts successifs ; le premier sera un corps pur, métal ou combinaison définie ; le second un mélange de deux corps dont l'un sera celui qui forme le premier dépôt ; le troisième enfin, un mélange eutectique de trois solides comprenant les deux qui se sont déposés précédemment. Le nombre des dépôts pourra être réduit à deux et même à un seul s'il y a formation de solutions solides.

La nature des dépôts et leur proportion relative dépendent exclusivement de la composition chimique de l'alliage, mais la dimension et la répartition des éléments constitutifs, et par suite les propriétés physiques et mécaniques, peuvent varier notablement avec diverses circonstances, telles que la vitesse de solidification en particulier.

II. Méthode fondée sur la conductibilité des alliages. Il semble à première vue que dans les alliages formés par la juxtaposition des deux métaux constituants, la conductibilité électrique doive être la somme de celles qui sont propres à ces deux métaux, pris dans les proportions de l'alliage, et en effet, pour certains d'entre eux tels que cadmium et plomb, cadmium et étain, étain et zinc (fig. 34), la courbe de conductibilité est une droite joignant les points de conductibilité des deux métaux purs ; mais en général, la conductibilité des alliages est bien inférieure à celle que l'on calculerait en appliquant la règle des mélanges, et de plus il suffit d'ajouter à un métal des quantités très petites d'un autre pour déterminer une chute déjà notable de sa conductibilité (fig. 35

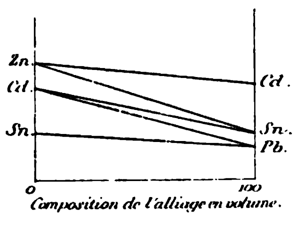


Fig. 34.

et 36). D'autres fois la courbe est encore plus irrégulière; pour certaine composition la conductibilité se relève et donne lieu

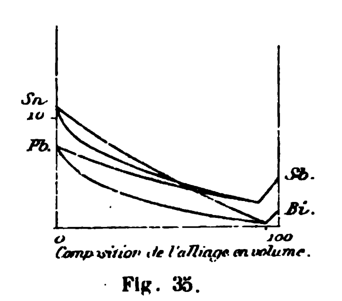


Fig. 35.

Fig. 36.

à un maximum anguleux (fig. 37) qui semble bien correspondre à un composé défini; l'exactitude de cette interprétation de la courbe est montrée du reste, par ce fait que les indications ainsi obtenues pour les proportions des métaux dans les composés définis, conduisent aux mêmes formules que celles que l'on déduit de l'emploi d'autres méthodes.

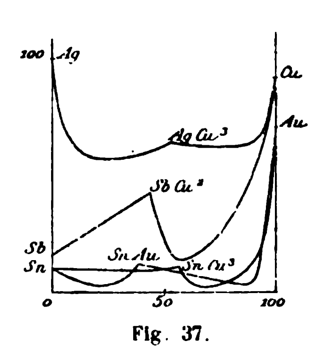


Fig. 37.

— La comparaison des points de transformation des métaux purs avec ceux de leurs alliages permet aussi de distinguer si, dans les alliages, des métaux sont juxtaposés, combinés ou bien à l'état de simples mélanges isomorphes; en effet, quand les métaux présentent des modifications allotropiques prenant naissance sous l'influence de variations de température, chacune de ces modifications possède une conductibilité distincte, fonction de la température, et les points d'intersection deux à deux, des branches qui correspondent à chaque variété, indiquent la température à laquelle se fait la transformation de l'une des variétés en l'autre. Si les métaux sont juxtaposés dans un alliage, on doit retrouver dans celui-ci, et à leur température normale, les points de transformation propres à chacun d'eux: quand ils sont combinés, on doit trouver en place des points de transformation des composants, celui ou

ceux, de la combinaison possible ; c'est ainsi que dans le ferro-nickel, à 25 °/₀ de nickel, les deux points de transformation du fer et du nickel (855° et 340°) disparaissent et sont remplacés par un point intermédiaire, celui du ferro-nickel, vers 500°. Enfin, quand les métaux sont à l'état de mélanges isomorphes, les points de transformation se déplacent d'une façon continue en même temps que change la composition de l'alliage, et cette circonstance apporte une preuve certaine de l'isomorphisme des métaux que l'on considère.

III. Méthode fondée sur l'étude de la force électromotrice de dissolution. — L'étude de la force électromotrice de dissolution des alliages donne aussi des indications très précises sur l'existence des composés définis ; si dans un alliage les cristaux des divers métaux sont simplement juxtaposés, la force électromotrice observée est, pour toutes les compositions, celle du métal le plus facilement attaquable. Si au contraire il se forme un composé défini, la force électro-motrice du métal le plus attaquable ne s'observe que lorsque l'alliage en contient une proportion supérieure à celle qui correspond à la composition du composé défini, et pour cette composition, il se produit un changement brusque dans la valeur de la force électromotrice ; c'est ce qui a lieu pour les alliages d'étain et de cuivre qui donnent lieu à la formation du composé défini Sn Cu^3 (fig. 38). Dans le cas de mélanges isomorphes, il semble que la force électromotrice doive varier d'une façon continue avec la composition de l'alliage.

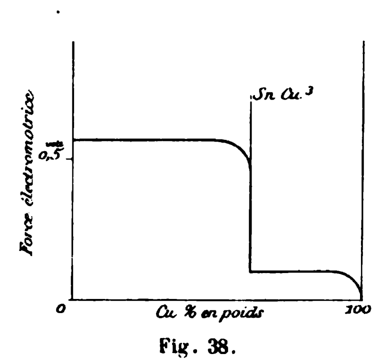


Fig. 38.

IV. Méthode fondée sur l'étude de la dureté. — Quand des alliages sont formés par la juxtaposition de cristaux des métaux constituants, il semble que leur dureté doive être intermédiaire entre celle des métaux purs et varier

suivant leurs proportions relatives ; c'est bien ce que l'on trouve pour les alliages de zinc et d'étain qui sont réellement formés par la juxtaposition de cristaux de ces métaux, les données du calcul sont conformes à celles de l'expérience. Il n'en est plus de même pour les alliages de cuivre et d'étain chez lesquels existe le composé $SnCu^3$: les matières riches en étain sont formées par la juxtaposition de cristaux d'étain, et de cristaux de ce composé ; les alliages riches en cuivre par des cristaux de cuivre juxtaposés à ceux de la combinaison, de sorte que le calcul de la dureté devrait être fait en partant des chiffres relatifs à l'étain et au composé, dans le premier cas, au composé et au cuivre dans le second. La dureté de quelques alliages de métaux mous est la conséquence de l'existence de combinaisons qui n'ont rien gardé des propriétés des métaux constituants.

V. Méthode fondée sur l'étude micrographique des alliages. — Lorsqu'un corps est chimiquement homogène, il n'en résulte pas d'une manière nécessaire qu'il le soit mécaniquement ; sous l'influence des tensions ou des compressions qui, pendant le chauffage ou le refroidissement, déterminent des inégalités dans la température de la masse, sous celle des forces cristallines, tout métal s'organise en *éléments figurés* de structure, qui peuvent être plus ou moins individualisés ou différenciés. Mais que deux éléments identiques soient séparés l'un de l'autre, soit par une zone moins compacte, soit par des plans de clivage, soit par des joints de croissance ou de retrait, il est clair que l'adhérence entre deux éléments voisins pourra être très différente de la cohésion à l'intérieur d'un élément homogène ; les propriétés mécaniques du système dépendront à la fois des propriétés individuelles d'un élément et des rapports de mitoyenneté entre deux éléments voisins. Il en sera de même, à plus forte raison, si le corps considéré n'est pas chimiquement homogène ; la masse est alors formée de plusieurs constituants dont chacun possède des propriétés personnelles et des relations d'adhérence avec les autres ; les propriétés mécaniques du système sont donc une résultante complexe de diverses causes.

En un mot les matières métalliques sont analogues aux roches, avec cette différence qu'au lieu de pouvoir être taillées en lamelles transparentes que l'on peut examiner par des méthodes fondées sur les phénomènes de la polarisation, on n'en peut faire que des lames opaques auxquelles ces méthodes ne sauraient être appliquées. La *métallographie* doit donc avoir recours à d'autres procédés que la *pétrographie* pour déterminer dans les métaux, à leurs différents états, la forme, la nature, les dimensions, les proportions, la distribution locale et la répartition générale des divers constituants.

L'étude micrographique des alliages constitue pour leur analyse immédiate une méthode très précieuse que M. Le Chatelier a portée à un haut degré de perfection.

Outre les données que nous venons d'énumérer, les microgrammes indiquent aussi pour un alliage déterminé, quelles sont les circonstances qui ont accompagné la coulée (si le métal a été coulé trop chaud ou trop froid) ainsi que la nature du travail mécanique auquel il a été soumis (estampage, laminage, etc.), s'il a été laminé, on reconnaît aisément dans quel sens a lieu le laminage.

On examine au microscope, soit des cassures, soit surtout des coupes qui se prêtent seules à l'emploi de forts grossissements. Les opérations métallographiques se font, d'après les indications que M. Le Chatelier a données, de la manière suivante :

On procède d'abord à la préparation d'une surface polie ; pour cela, on choisit un échantillon ayant des dimensions voisines de 10 millimètres que l'on dégrossit avec la lime ou la meule puis avec des papiers d'émeri de grosseur décroissante ; on arrive ainsi à une surface doucie, faisant déjà miroir, restée bien plane et exempte de grosses rayures. On poursuit alors son polissage à l'aide de substances plus ou moins dures qui sont : l'alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal, la potée d'émeri du commerce, l'oxyde de chrome résidu de la combustion du bichromate d'ammoniaque, l'oxyde de fer provenant de la calcination à l'air de l'oxalate. Ces matières bien désagrégées au mortier, sont mises

en suspension dans l'eau distillée, agitées et laissées déposer, pour séparer les parties les plus grosses ; après quelques opérations semblables on ajoute à l'eau 2 centimètres cubes d'ammoniaque par litre, ce qui facilite la suspension des parcelles les plus fines, puis on procède à la décantation, à des intervalles déterminés, en se servant d'un siphon recourbé en crochet pour éviter l'agitation du dépôt. Celui qui s'est formé pendant le premier quart d'heure renferme tous les grains grossiers impropres au polissage ; le liquide décanté donne au bout d'une heure une substance, pas encore très régulière, mais qui peut servir au début de ce travail ; le 3e dépôt, qui se forme après 4 heures dans le second liquide décanté, donne une bonne poudre pour les métaux durs comme le fer, enfin c'est le limon formé entre le premier et le 8e jour qui constitue la véritable poudre à polir. Une fois les poudres préparées, on ajoute à la matière encore humide et imbibée d'eau, le dixième de son poids de savon de Marseille en raclures bien sèches, on fond au bain marie et quand le mélange commence à épaissir on le coule dans des tubes en étain. La pâte ainsi obtenue est étendue sur des supports souples, formés de papier, de feutre, de drap, de velours ou de peau et montés sur une machine pouvant donner une grande vitesse de rotation ; on mouille fréquemment les supports avec une éponge humide ou un pinceau et on déplace constamment l'échantillon en sens inverse du mouvement de rotation afin d'éviter de creuser des sillons à partir de chacune des petites piqûres où la matière à polir s'accumule.

Après le polissage certaines substances laissent immédiatement apercevoir leur structure quand elles sont formées par des constituants inégalement durs et un peu gros, le plus dur apparaît en relief ; l'*acier poule* en est un bon exemple.

Mais le plus souvent il faut, à l'aide d'un artifice convenable, faire apparaître la structure ; une liqueur acide convient fréquemment pour cette opération et l'acide azotique est employé pour le fer et les métaux de son groupe ; on immerge le métal dans de l'acide à 86° Baumé étendu de 4 fois son volume d'eau, on l'y laisse 10 secondes à froid, puis

on l'examine ; si l'attaque est insuffisante, on recommence pendant 10 nouvelles secondes et ainsi de suite ; il est rare qu'il faille prolonger l'action jusqu'à une minute ou au delà. Quand la surface est arrivée au point voulu on la lave à grande eau et on la sèche rapidement sous un jet d'air comprimé ou bien, après l'avoir lavée à l'alcool absolu, on la sèche en l'appuyant légèrement sur un papier buvard.

On utilise également l'acide sulfurique dilué de 4 fois son volume d'eau, c'est un réactif excellent pour distinguer les parties poreuses des parties dures et pour mettre en relief les effets de laminage et d'écrouissage ; on fait également l'attaque avec de l'acide sulfurique au dixième sous l'influence d'un faible courant de 0,1 d'ampère et de 2 volts.

M. Le Châtelier opère l'attaque de la surface polie à l'aide d'un courant électrique au sein d'une dissolution sans action sur le métal ; l'intensité varie de un millième à un centième d'ampère, par centimètre carré, avec une durée d'action s'étendant de quelques secondes à quelques minutes suivant l'intensité du courant, qu'on obtient avec une pile donnant 4 à 5 volts en intercalant des résistances appropriées. Des solutions diluées de potasse et d'ammoniaque donnent d'excellents résultats avec les alliages de cuivre ; une solution neutre et chaude d'hyposulfite de soude, ou une de persulfate de potasse conviennent au fer, quoique fournissant des résultats moins bons cependant que le polissage-attaque indiqué par M. Osmond à l'aide de la teinture d'iode du commerce étendue de 4 volumes d'alcool.

La surface une fois polie est vernie avec du *Zapon* (dissolution de coton nitrique dans l'acétate d'amyle) pour l'empêcher de s'altérer ; ce vernis très mince et très transparent permet l'examen aux plus forts grossissements du microscope, il assure une conservation suffisante de l'échantillon pendant plusieurs mois.

L'examen microscopique exige des manipulations délicates. On éclaire les préparations avec des accessoires spéciaux du microscope de manière à atteindre des grossissements de 1000 diamètres ; l'éclairage normal est celui qui montre le mieux la structure, l'éclairage oblique seul fait voir des effets

de moiré qu'il est important de connaître. M. Le Châtelier a combiné les dispositifs d'un microscope qui permet, non seulement d'examiner dans des conditions excellentes la surface polie attaquée, mais encore de fixer par la photographie les indications du microscope de manière à conserver une trace durable des diverses préparations métalliques étudiées.

Alliages eutectiques. — En examinant un certain nombre d'alliages, M. Charpy a constaté que les eutectiques, regardés au microscope, se montrent nettement formés par un mélange des deux constituants, juxtaposés sous la forme de lamelles cristallines extrêmement ténues et visibles seulement avec de forts grossissements, ce qui explique leur apparence homogène. Au contraire, dans les alliages qui contiennent des combinaisons définies, on distingue des cristaux de ces combinaisons : par exemple, dans ceux de cuivre et d'étain renfermant plus de 5 centièmes de cuivre, on aperçoit des cristaux blancs, très durs, de l'alliage $SnCu^3$; ce sont des étoiles à 6 branches analogues aux cristaux de neige, dont la proportion augmente avec la teneur en cuivre et qui constituent toute la masse quand sa composition correspond à la formule $SnCu^3$. Il en est de même du composé $SbCu^3$ qu'un simple polissage rend visible sous la forme de cristallites dures, nettement colorées en violet.

M. Charpy admet comme conséquence de ses recherches, que les alliages binaires présentent deux types normaux de constitution. Dans le premier on distingue des cristaux d'un corps pur, métal ou composé défini, englobés dans un second constituant, qui est en général un mélange eutectique, formé lui-même par la juxtaposition de deux éléments très divisés dont l'un est celui qui forme les cristaux ; dans ce type entrent les cas limites correspondant soit à un mélange eutectique pur, soit à un métal ou à un composé défini purs. Le second type est celui des mélanges isomorphes formés, quelle que soit leur composition, par une seule espèce de cristaux occupant toute la masse; ce deuxième type est assez fréquent, car s'il y a peu de métaux susceptibles de former des mélanges isomorphes, il semble qu'il y ait plusieurs exemples de

composés définis de deux métaux, isomorphes avec l'un d'eux.

Alliages d'argent et de cuivre. — M. Osmond de son côté a montré quels secours on peut attendre de la méthode métallographique en l'appliquant à l'étude des alliages d'argent et de cuivre. D'après Levol, le seul alliage qui ne se liquate pas en se solidifiant, correspond à la formule $Ag^3 Cu^2$; d'autre part la courbe de fusibilité de ces alliages se compose de deux branches inclinées partant des points de fusion des deux métaux et se coupant vers 777° en un point qui correspond sensiblement à la composition $Ag^3 Cu^2$; il résulterait de là que les alliages de cuivre et d'argent sont, après solidification, de simples mélanges des deux métaux et que l'alliage de Levol est un eutectique.

La question est facilement tranchée par l'examen microscopique. En effet, sur une coupe bien polie, les deux métaux composants se reconnaissent à leurs couleurs respectives ; on peut d'ailleurs, par un recuit, donner au cuivre une patine orangée ou pourpre, tandis que l'argent reste blanc. On voit ainsi que l'alliage de Levol n'est pas homogène, que le cuivre y est distribué en fines mouchetures ou en lamelles courbes alternant avec des lamelles blanches ; les grains de première consolidation ne peuvent être résolus convenablement que par un grossissement de 1000 diamètres, mais quoique la température de solidification soit pratiquement constante, ils sont englobés dans un réseau de seconde consolidation dont la structure, d'ailleurs semblable, est plus grossière. Tous les autres alliages d'argent et de cuivre, sauf ceux qui ne contiennent qu'une faible proportion de ces métaux, sont formés, soit de cristallites jaunes de cuivre, soit de cristallites blanc d'argent enveloppées plus ou moins complètement par l'alliage de Levol, c'est-à-dire d'alliage eutectique, sous une épaisseur variable. L'étude micrographique confirme donc les indications de la courbe de fusibilité.

Cependant, si les deux composants des alliages sont du cuivre et de l'argent, il semble que ces alliages devraient avoir des propriétés intermédiaires entre celles des deux métaux et

ce n'est pas du tout ce qui a eu lieu : ainsi, par exemple, la résistance électrique augmente rapidement d'abord quand on ajoute à l'un des métaux de petites quantités de l'autre, puis l'augmentation se ralentit de plus en plus, malgré des additions croissantes du second; d'après Matthiesen, le maximum correspond à peu près à l'alliage de Levol; d'après Barus et Stouhal, il répond au mélange des métaux à volumes égaux ; il y a donc lieu de se demander, si les constituants blanc et jaune sont de l'argent ou du cuivre purs.

Pour le savoir, on a fondu des boutons d'alliages à 0,2 ; 0,5, 1; 2; 4 °/₀ d'argent ou de cuivre, on les a sectionnés vers leur axe, polis, et chauffés aux couleurs de recuit pour donner au cuivre une patine orangée. En les examinant alors au microscope, les coupes montrent que le métal allié *visible* est partout en quantité inférieure (en évaluant les proportions des composants par la mesure de leurs aires) à celui qui est réellement présent; une partie reste donc invisible au microscope. Par suite, ou bien le métal dominant a, en se solidifiant, entraîné dans un état d'extrême division une certaine proportion de l'autre, ou bien le métal invisible est resté en dissolution solide ; le cas serait comparable à celui de deux liquides non miscibles en toutes proportions, comme l'eau et l'éther.

On obtient des indications nouvelles, pour les alliages à base d'argent, en élevant un peu la température du recuit des coupes polies, jusqu'à ce que le cuivre se colore en pourpre, ou mieux en bleu; dans ces conditions l'argent pur montre en lumière oblique, avec un grossissement de 20 diamètres, des cristallites cubiques de couleurs relativement claires, englobées dans ce qu'on pourrait appeler un cément plus sombre; c'est-à-dire que le recuit a dépoli les cristallites plus fortement que leur enveloppe; une addition de 0,2 à 0,5 °/₀ de cuivre ne change rien à cet aspect. Avec 1 °/₀ de cuivre, on voit avec un grossissement de 200 diamètres, des taches brunes à bords estompés se former dans les grosses épaisseurs du cément, le plus loin possible des cristallites ; ces taches brunes qui ne se produisent pas avec de l'argent plus pur, indiquent la présence locale du cuivre. Avec 2 centièmes de cuivre elles s'agrandissent, se soudent et se rapprochent des cristallites,

en même temps que des petits grains de cuivre liquaté s'isolent vers le centre des plus grandes d'entre elles. Dans l'alliage à 4 °/₀ de cuivre ces grains deviennent plus gros et les taches brunes ont envahi tout l'intervalle compris entre les cristallites. Avec 15 °/₀ de cuivre, les cristallites elles-mêmes brunissent et montrent, sous un grossissement de 1000 diamètres, des dessins rappelant ceux que donnent les mélanges eutectiques.

Les alliages à base de cuivre présentent des phénomènes analogues ; jusqu'à 0,5 °/₀ d'argent, le métal est formé de grains polyédriques striés par des raies parallèles ; à partir de 0,5 °/₀ d'argent, on voit apparaître des cristallites analogues à celles de l'argent, pareillement englobées par du cuivre d'organisation différente. C'est là que se concentre l'argent en excès ; il commence à s'y liquater le plus loin possible des cristallites dès que l'argent atteint dans l'alliage la teneur d'un centième.

Ces résultats semblent supposer la solubilité mutuelle du cuivre et de l'argent solides ; dans le but d'examiner ce qu'il en est, M. Osmond a chauffé pendant une heure dans l'hydrogène, entre 650° et 675°, une surface polie de cuivre pur au contact d'une surface polie d'argent pur ; après le refroidissement, elles adhéraient assez fortement pour qu'on ne pût pas les séparer avec les doigts ; la surface de cuivre montrait en dehors de la région de contact, les polyèdres striés normaux, et sur la région de contact l'organisation cristallitique qui convient à la présence superficielle de 0,5 °/₀ environ d'argent. De son côté, l'argent présentait un réseau polygonal qui n'apparaît pas sur l'argent pur, la pénétration n'avait d'ailleurs eu lieu que sur une profondeur infiniment faible.

Cet exemple des alliages d'argent et de cuivre suffira pour montrer quel précieux secours l'étude microscopique apporte aux autres méthodes employées pour arriver à découvrir la constitution chimique des alliages, et comment on obtient de nombreuses indications en profitant non seulement des apparences que prennent les coupes différemment éclairées après l'attaque, mais encore des colorations diverses que fait apparaître sur ces coupes l'action de la chaleur poussée jusqu'aux couleurs de recuit.

L'examen micrographique de certains alliages ternaires a conduit M. Charpy à vérifier sur eux les conclusions auxquelles il était arrivé par l'étude de leur fusibilité (p. 232). Il a observé ce que donne par exemple un alliage renfermant 74,5 de bismuth; 5,5 de plomb et 21 d'étain dont les points de solidifications successives sont : 175°, 150°, 90° ; quand on regarde au microscope une plaquette de cette matière, bien polie, et légèrement attaquée par de l'acide chlorhydrique dilué, on remarque : 1° de grandes tables de bismuth ; ce sont les grains qui ont commencé à se séparer à 175° ; 2° autour de chacun de ces grains de bismuth, une zone dans laquelle les fragments de ce métal alternent avec des fragments d'étain creusés par l'acide chlorhydrique ; c'est le dépôt mixte qui s'est formé pendant que le point représentatif parcourt la ligne E′ε (fig. 33) ; 3° enfin, soudant le tout, le mélange eutectique ternaire qui, avec un faible grossissement, paraît homogène, mais dans lequel on distingue facilement, quand on fait usage de grossissements un peu forts, des grains brillants de bismuth, des grains d'étain creusés par l'acide et paraissant noirs, enfin des grains de plomb recouverts d'une couche mince de chlorure de plomb qui produit des irisations à leur surface.

VI. Méthode fondée sur l'emploi des rayons X. — Ce procédé mérite d'être signalé, car s'il n'a été appliqué encore qu'à l'étude d'une substance, il semble capable de donner pour beaucoup d'entre eux des indications intéressantes. Un alliage obtenu en dissolvant de l'or dans du sodium, solidifié très lentement et d'apparence très homogène, a été coupé de manière à avoir une section nette pouvant être placée sur une plaque photographique et soumise à l'action des rayons Roëntgen. Le sodium étant transparent pour ces rayons et l'or opaque, il a été possible de se rendre compte de la constitution de l'alliage ; la photographie a montré que des feuillets cristallins de sodium traversaient la masse dans tous les sens et que l'or s'était concentré entre ces feuillets, au fur et à mesure de la solidification.

Des modifications isomériques des alliages

I. TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DES ALLIAGES. — Beaucoup d'alliages sont, comme les métaux, susceptibles de présenter des aspects très différents et leurs propriétés d'éprouver des variations soit continues, soit par sauts brusques, quand on les soumet à diverses influences.

C'est ainsi que l'alliage de Newton (bismuth 8, plomb 5, étain 3) fond à 94°,5 ; si on le trempe, en le refroidissant brusquement dans l'eau froide, puis si on le retire pour le prendre à la main, il s'échauffe au bout de quelques instants assez pour brûler la peau. Après le refroidissement brusque, il présente une cassure lisse, brillante et presque vitreuse ; elle est mate et grenue quand l'alliage s'est réchauffé comme il vient d'être dit.

Transformations moléculaires brusques. — M. Le Châtelier a reconnu que certains alliages éprouvent des transformations moléculaires brusques, s'effectuant à des températures bien déterminées, et caractérisées par ce fait que les résistances électriques présentent de brusques variations dans leur loi d'accroissement ; ce phénomène a été nettement observé, par exemple sur l'alliage contenant 70 de cuivre, 18 de nickel, 11 de fer, qui se transforme à 690° ; le laiton à 38 centièmes de zinc se modifie à 720° avec une absorption de chaleur considérable.

Quand on dissout 15 grammes d'argent divisé dans 85 de mercure, il se forme un amalgame pâteux avec dégagement de chaleur. Si on le chauffe progressivement, la masse se boursouffle à partir de 240° jusqu'à 335° et surtout vers 315°-320°, sans qu'il se dégage de gaz en quantité appréciable ; la matière une fois refroidie est devenue beaucoup plus dure, friable, spongieuse et à texture cristalline. Avec un alliage voisin de la formule $Ag\,Hg^4$ le foisonnement va jusqu'à 33 % du volume primitif. Des phénomènes analogues, mais moins intenses, peuvent être observés sur certains amalgames de cuivre et de sodium.

Les bronzes des tam-tams, qui renferment de 19,6 à 22,8 d'étain sont cassants à froid et jusqu'à 300 degrés ; au rouge sombre et un peu au-dessous ils se laissent forger aussi facilement que le fer ou le bronze d'aluminium ; ils s'aplatissent alors sous le marteau sans se rompre, et se laminent si aisément, qu'il suffit de quelques passes pour les amener, de 14, à un ou deux millimètres d'épaisseur ; en élevant un peu la température, ce métal devient tellement mou qu'il se replie, comme du plomb, sur lui-même et qu'on peut l'emboutir par de très légers chocs, mais au rouge cerise il est redevenu cassant comme à froid. C'est un des plus remarquables exemples des variations considérables que peuvent éprouver les propriétés d'un alliage sous l'action de la chaleur, et entre des limites peu étendues de température.

Les amalgames formés par 30 à 45 parties de cuivre avec 70 à 55 de mercure deviennent mous quand on les chauffe vers 350 degrés jusqu'à ce qu'ils commencent à se recouvrir de gouttelettes de mercure; si alors on les broie dans un mortier ils restent, après le refroidissement, assez plastiques pour pouvoir être pétris entre les doigts ; mais au bout de quelque temps ils durcissent en devenant cristallins, et ne reprennent leurs propriétés primitives qu'après avoir été de nouveau soumis à l'action de la chaleur.

Transformations moléculaires progressives.— Certains alliages donnent lieu à des transformations moléculaires progressives s'effectuant dans un intervalle limité de température ; tel est le bronze d'aluminium légèrement siliceux dont la transformation se fait entre 550 et 650 degrés. Une particularité du même genre se présente à un haut degré dans les alliages de nickel et de cuivre ; quand on les chauffe, leur résistance électrique décroît considérablement de 300° à 200° ; il est nécessaire pour observer le phénomène de prendre un métal recuit et refroidi avec une lenteur extrême, et l'on n'évite la trempe du maillechort qu'en mettant plusieurs heures à lui faire franchir l'intervalle de 200 à 300 degrés. L'alliage formé de 50 de fer, 24 de nickel et 25 de cuivre, est celui qui donne lieu à la transformation la plus accentuée.

II. Etude des transformations moléculaires des alliages. — Les procédés qui servent à étudier les transformations des métaux conviennent également pour les alliages; la méthode du refroidissement et celle des conductibilités électriques, en particulier.

Méthode du refroidissement. — La première, appliquée par exemple à l'étude des aciers a permis de constater chez eux la présence de points critiques analogues à ceux que nous a présentés le fer doux (p. 133); pour les aciers il y en a trois; une transformation a_1, presque nulle dans le fer électrolytique, donne un dégagement de chaleur qui croît d'abord avec la teneur en carbone et devient considérable dans l'acier

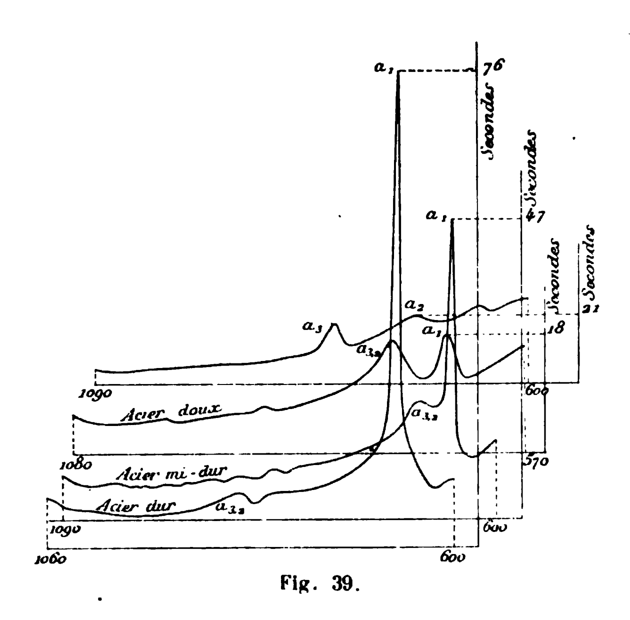


Fig. 39.

dur (fig. 39); c'est ce point a_1 que Barrett a découvert et auquel il a donné le nom de *récalescence*, parce que la chaleur dégagée peut, dans certaines conditions, ramener la température du métal du rouge très sombre au rouge cerise; il représente la transformation du *carbone de trempe*, simplement dissous dans le fer, en *carbone de recuit* qui forme avec le fer

un composé défini et isolé de la masse, Fe^3C. En même temps que a_1 s'accroît, a_3 s'abaisse et vient rejoindre a_2 pour former le point double $a_{3.2}$ des aciers doux; quand la teneur en carbone s'élève d'avantage, le point $a_{3.2}$ s'abaisse à son tour dans l'acier mi-dur et vient enfin se confondre lui-même avec a_1 en un point triple $a_{3.2.1}$ dans l'acier dur. a_1 s'élève lentement de 650 à 700 degrés environ en même temps que la teneur en carbone augmente.

Méthode de la résistance électrique. — M. Le Châtelier a appliqué la méthode des conductibilités électriques à un alliage de fer et de manganèse contenant 13 °/₀ de manganèse, et qui présente deux variétés, une magnétique et une qui ne l'est pas ; on transforme la dernière en variété magnétique par un recuit entre 500° et 650° ; à 550° la transformation dure d'une à deux heures. On change l'alliage magnétique en matière non magnétique en la chauffant au-dessus de 800 degrés et refroidissant brusquement pour éviter que la transformation inverse ne se produise entre 650 et 500 degrés ; le refroidissement spontané à l'air suffit.

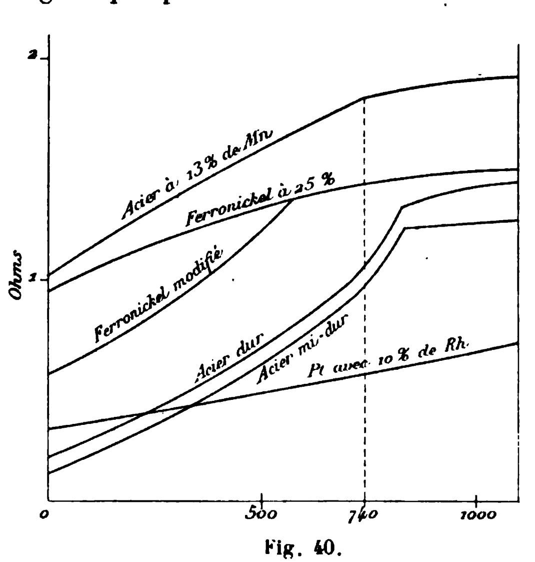


Fig. 40.

Les courbes de résistance électrique (fig. 40) se rencontrent à 740°, et au-dessus elles se confondent, ce qui montre que ce point est celui de la transformation des deux variétés du métal ; c'est précisément la température à laquelle le fer doux passe de l'état magnétique à l'état non magnétique, et cela conduirait à supposer que cet alliage est formé par un mélange

mécanique de fer et d'un composé de fer et de manganèse qui, lui, ne serait magnétique dans aucun cas ; le fer éprouverait seul sa transformation normale ralentie par la présence du composé de manganèse.

M. Osmond a montré que ce même alliage devient plus malléable après avoir été trempé au rouge vif ou au blanc ; le polissage en relief fait voir qu'après un refroidissement lent ses grains sont entourés d'une enveloppe dure, et après la trempe, d'une enveloppe douce ou nulle; de là viendrait la différence des propriétés mécaniques, M. Osmond admettant que la trempe empêche la liquation d'un alliage fragile et dur.

Les courbes relatives aux aciers mettent très nettement en évidence par les points anguleux qu'elles présentent (fig. 40), les deux transformations moléculaires de ces corps, tandis que le platine rhodié, qui sert à la construction du couple thermo-électrique, n'éprouvant pas de transformation de ce genre, sa résistance électrique croît proportionnellement à la température (fig. 40).

— Les alliages de nickel et de fer ont été tout particulièrement étudiés au point de vue de leurs transformations allotropiques, par MM. Hopkinson, Osmond, H. et A. Le Châtelier, Charpy, Guillaume. M. Le Châtelier a constaté que chez eux les deux points de transformation du fer (850°) et du nickel (340°) disparaissent et sont remplacés par un seul, intermédiaire entre les deux précédents ; on est assuré de la transformation totale de l'alliage à cette température unique par la perte complète des propriétés magnétiques et l'allure sensiblement rectiligne de la courbe de conductibilité électrique ; ce fait montre que les deux métaux sont intimement unis comme dans une combinaison ou mélangés comme dans un mélange isomorphe, et non pas simplement juxtaposés.

Le ferro-nickel à 25 °/o de nickel et 0,8 °/o de carbone (métal xxxx des électriciens) n'éprouve, dans son état normal, aucune transformation moléculaire au-dessus de zéro et reste non magnétique jusqu'à la température ordinaire ; traité au rouge par l'hydrogène humide (qui peut oxyder le carbone sans toucher aux métaux) il devient magnétique avec un point de transformation situé, à l'échauffement, à 550°, tandis qu'au

refroidissement, la transformation inverse se fait entre zéro et 100 degrés ; c'est le premier exemple connu d'un fait de ce genre.

M. Osmond a montré que les alliages contenant moins de 25 centièmes de nickel sont fortement magnétiques, avec une décroissance marquée du magnétisme à partir de 7,6 °/₀ de nickel ; l'alliage à 29 °/₀ de nickel n'a qu'un magnétisme à peine perceptible qui le devient davantage vers — 70°, mais d'une façon temporaire ; l'alliage à 24,5 °/₀ n'est pas magnétique au-dessus de 50 degrés, il le devient entre 50° et zéro pour ne cesser de l'être que lorsqu'on le porte au rouge.

M. Guillaume, qui a étudié avec un très grand soin les alliages de nickel et de fer, les divise en deux groupes. Dans le premier sont toutes les matières qui renferment plus de 27 centièmes de nickel, et qu'il appelle *alliages réversibles* ; chez eux, tout changement qui se produit dans un sens peut aussi se renverser ; quand l'alliage se contracte au refroidissement, il se dilate au réchauffement d'une quantité à très peu près égale, entre les mêmes limites de température ; ils perdent leur magnétisme graduellement, quand on les chauffe, et ils le reprennent, dans la même mesure, quand on les ramène aux mêmes températures. Pendant le réchauffement, la force d'arrachement, d'abord sensiblement constante, commence à diminuer à partir d'un point A assez bien marqué, puis tombe rapidement jusqu'à un point B après lequel le métal est faiblement magnétique. A et B constituent deux points anguleux, ou deux coudes de la courbe d'arrachement en fonction de la température; ils sont séparés par un intervalle d'environ 50 degrés, et la région de transformation s'élève en même temps que la teneur en nickel. Les alliages *réversibles* tendent, à toute température déterminée, vers un équilibre stable qui, après une variation quelconque de température, est atteint toutes les fois qu'on repasse par cette température déterminée, mais qui n'est définitif qu'après un séjour prolongé à cette température.

Dans le second groupe figurent les alliages renfermant moins de 27 °/₀ de nickel, auxquels il donne le nom *d'alliages*

irréversibles, chez eux l'équilibre est instable, tout changement est définitif; le renversement de la température ne produit pas le retournement du phénomène. Ceux-ci qui, à l'un de leur états, sont très fortement magnétiques, perdent graduellement leur susceptibilité entre le rouge sombre et le rouge cerise, et ils la reprennent, graduellement aussi, à une température d'autant plus basse qu'ils contiennent plus de nickel. La région de températures dans laquelle ils peuvent exister aux deux états est d'autant plus étendue qu'ils se rapprochent davantage de la formule Fe^3Ni. Les alliages pauvres en nickel passent à l'état magnétique peu au dessous du rouge; pour ceux à 16 °/₀ la transformation commence à se produire vers 130° et quand ils renferment 24 °/₀ elle débute au dessous de zéro. Pour tous, la transformation est *graduelle* et peut embrasser un intervalle de 200 degrés; pendant que l'alliage traverse cet intervalle en se refroidissant, toutes ses propriétés changent simultanément, son volume augmente peu à peu ainsi que son magnétisme et sa dilatation baisse en même temps que son module d'élasticité, tandis que la limite élastique est considérablement reculée.

L'allongement total qu'une barre d'un mètre de long éprouve dans cette transformation est d'environ 6 millimètres; la dilatation qui, au début, est comprise entre 18 et 20 millioniêmes, descend entre 10 et 11; enfin tous les alliages qui après le refroidissement sont magnétiques et très secs, repassent à l'état non magnétique et doux quand on les chauffe au rouge cerise; ils y reviennent graduellement comme dans la transformation par le froid, et le phénomène devient de moins en moins net à mesure que l'on dilue l'alliage Fe^3Ni dans une plus grande quantité de fer.

Les alliages *irréversibles* peuvent donc posséder au moins deux états d'équilibre différents, suivant le traitement qu'ils ont subi; dans leur passage à l'état magnétique ils augmentent de volume, et leur dilatation peut varier du simple au double.

Les expériences les plus complètes sur ces substances, ont été faites avec un alliage à 15 °/₀ environ de nickel.

La dilatation de ce métal, étudié à l'état magnétique, est presque identique à celle du laiton, puis quand la température de 130° est atteinte, la barre commence à s'allonger en se refroidissant et sa variation atteint bientôt 40 µ par degré et par mètre; cette augmentation a été suivie jusqu'à 60 degrés. Si au cours de la transformation pendant laquelle la barre s'allonge en se refroidissant, on élève la température, elle continue de s'allonger encore suivant une fonction sensiblement linéaire et elle se comporte comme tout autre alliage tant qu'on ne revient pas au point où le réchauffement a commencé. Si l'on repasse, en descendant, par cette température, la contraction cesse brusquement et l'augmentation de volume recommence à se manifester en suivant exactement la courbe au point où on l'avait abandonnée.

Cependant, aux températures basses, le phénomène peut être autre : en opérant avec une barre à 24 °/o de nickel dont la transformation commence au dessous de zéro, M. Guillaume a vu, après un réchauffement de quelques degrés seulement, cette barre se contracter régulièrement en traversant la courbe de transformation à la température où elle l'avait quittée; on a pu alors, dans certains cas, refroidir d'une quinzaine de degrés encore, sans que la contraction cessât de se produire, puis subitement la barre s'est allongée et a atteint en quelques secondes, un point voisin de celui auquel elle serait arrivée si on avait refroidi sans interruption. L'alliage avait été amené à un état d'équilibre instable analogue à celui de la surfusion, puis une fois cet équilibre rompu en un point quelconque, la barre entière s'est transformée brusquement. Un phénomène analogue, mais moins accusé, a été observé avec l'alliage à 15 °/o de nickel, à partir de — 30°. Du reste la transformation n'est jamais complète dès le premier moment, au moins aux températures basses.

Il résulte de ces recherches que les alliages *irréversibles* peuvent posséder entre des limites étendues de température, une infinité d'équilibres qu'ils conservent presque sans modification tant que l'alliage ne coupe pas, aux températures élevées ou basses, deux courbes de transforma-

tion le long desquelles toutes les propriétés changent graduellement et simultanément. Ils possèdent de plus des équilibres instables qui peuvent être brusquement rompus et auxquels une transformation presque instantanée met un terme. Au cours de ce phénomène, on voit souvent une barre de 1 mètre s'allonger en quelques secondes de près de 1 millimètre.

Tous ces alliages conservent indéfiniment les propriétés qu'ils ont acquises par une trempe ou par un recuit partiels. Aussi longtemps qu'on ne dépasse pas, soit par en haut, soit par en bas, les températures auxquelles l'alliage a été exposé dans sa dernière transformation partielle, il garde les propriétés intermédiaires qu'il avait à ce moment ; il peut rester indéfiniment mi-dur, mi-élastique, faiblement magnétique et posséder une dilatation comprise entre 11 et 18 millionièmes.

— Les phénomènes changent du tout au tout dès que, la teneur en nickel dépassant 25 °/₀, les alliages deviennent *réversibles* ; ils possèdent alors, à toute température, des propriétés qui, en première approximation, ne dépendent que de cette variable et ils présentent des particularités tout aussi singulières que celles dont il vient d'être question.

A partir des teneurs les plus basses, voisines de 25 °/₀ de nickel, la dilatation des alliages *réversibles* s'abaisse graduellement jusque vers 36 °/₀ de nickel et remonte ensuite vers la valeur normale ; la plus petite dilatation observée n'est que le dixième de celle du platine. Tous ces alliages sont magnétiques aux températures basses, mais quand on les chauffe ils perdent leur magnétisme graduellement, et la température à laquelle la perméabilité devient égale à 1 est fonction de la teneur en nickel ; inférieure à zéro pour un alliage à 26 °/₀, elle atteint 320° pour un alliage à 40 °/₀. Quand le magnétisme est près de disparaître, la dilatation de l'alliage s'élève rapidement et, à la température à laquelle il est devenu insensible à l'aimant cette dilatation prend une nouvelle valeur beaucoup plus grande qu'à l'état magnétique.

Un alliage *réversible* qu'on fait passer d'une température élevée à une plus basse se contracte en se refroidissant, puis, si la nouvelle température est maintenue pendant un temps

prolongé, il revient un peu en arrière, et subit avec le temps une dilatation qui dépend de la composition de l'alliage, et des températures auxquelles il a été soumis. Cette variation se fait d'autant moins vite qu'on s'éloigne davantage du point auquel le magnétisme disparaît : en d'autres termes l'alliage est d'autant plus stable que la température s'abaisse davantage ; aux températures basses et pour certains alliages, le mouvement a pu être suivi pendant près d'un an. Si l'on ramène ensuite le métal à une température élevée, il suit la marche inverse, s'allonge pendant le réchauffement, puis il commence aussitôt à se raccourcir pour arriver, après un temps plus ou moins long, à un état définitif, la variation au réchauffement étant plus rapide qu'au refroidissement. Ce sont là, on le voit, les traits généraux des mouvements qu'éprouve le zéro d'un thermomètre soumis à l'action de températures diverses.

— La détermination des points de transformation des ferro-nickels offre un grand intérêt ; comme pour ceux qui renferment de 50 à 100 °/₀ de nickel les quantités de chaleur absorbées pendant le chauffage, ou dégagées pendant le refroidissement, sont difficilement observables, soit en raison de leur petitesse, soit parce qu'elles se répartissent sur un trop grand intervalle de température, M. Osmond a joint à la méthode de refroidissement la détermination des températures auxquelles le magnétisme commence à apparaître pendant le refroidissement ou finit de disparaître pendant le chauffage ; il s'en est servi pour construire un diagramme en portant les quantités pour cent de nickel en abscisses et les températures de transformation magnétique comme ordonnées. La courbe qu'il a obtenue ainsi (fig. 41) se compose de 3 branches, l'une AB, A′B′ déjà connue par les travaux précédents ; la seconde CD, C′D′, déjà déterminée jusque vers la teneur de 45 °/₀ de nickel,

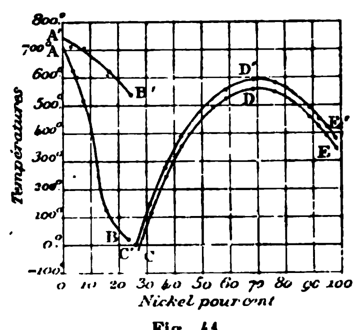


Fig. 41.

surtout par les recherches de M. Guillaume, se continue jusqu'au maximum DD', passé lequel on observe une troisième branche descendante DE, D'E', rejoignant le point de transformation du nickel. (L'écart régulier d'une quarantaine de degrés entre les courbes CDE, C'D'E' n'est qu'apparent, leurs températures étant quelque peu en avance pendant le chauffage, quelque peu en retard pendant le refroidissement, sur les températures réelles).

Considérée seule, la courbe du refroidissement rappelle beaucoup certaines courbes de fusibilité et, par analogie, on pourrait être tenté de penser que le minimum correspond à un alliage eutectique, le maximum au composé défini Ni^2Fe partiellement dissocié; la courbe des transformations au chauffage montre en effet, un énorme hiatus vers 25 °/₀ de nickel, dans cette région où le point auquel le magnétisme commence à apparaître pendant le refroidissement est voisin de zéro, tandis qu'il se relève rapidement quand la teneur en nickel diminue (alliages irréversibles) ou quand elle augmente (alliages réversibles); région où M. Guillaume a rencontré un alliage qui même dans l'air liquide, ne se transforme pas, tandis qu'un alliage à 29 °/₀ subit la transformation non réversible et qu'il commence à éprouver la transformation réversible au-dessus de zéro, accusant ainsi successivement les transformations caractéristiques des deux sortes d'alliages réversibles et irréversibles.

M. L. Dumas, cherchant à préciser ce qui se passe dans cette région, a constaté que jusqu'à 25,84 °/₀ les points de transformation non réversible sont au-dessus de zéro, qu'à partir de 27,12 °/₀ ils sont au-dessous de zéro et qu'à 29,94 °/₀ la température de la neige carbonique est impuissante à produire la transformation non réversible; à mesure que la teneur en nickel augmente, les points de transformation réversible s'élèvent, ceux de transformation non réversible s'abaissent. En reprenant le diagramme de M. Osmond, M. Dumas a prolongé les courbes de transformation non réversible de Aa en Bb, celles de transformation réversible jusqu'en Cc (fig. 42). Ce diagramme conduit à admettre que les courbes de transformation du fer (non réversible) et celles du nickel (réver-

sible) se coupent et par conséquent sont distinctes ; il semble donc établi qu'elles n'ont ni minimum, ni branche horizontale comme les courbes de points de fusion, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune proportion de fer et de nickel jouissant, au point de vue de la transformation allotropique, de propriétés analogues à celles des mélanges eutectiques ; le nickel abaisse le point de transformation du fer, et le fer, qui relève d'abord ceux du nickel, les abaisse ensuite. Il en résulte que le magnétisme des alliages qui n'ont pas été refroidis au-dessous de zéro provient exclusivement du fer, si la teneur en nickel est inférieure à 25 °/o et exclusivement du nickel, si elle est supérieure à 26 °/o; entre 25 et 26 °/o le magnétisme a presque complètement disparu à la température ordinaire, en conséquence de l'abaissement simultané des points de transformation du nickel et du fer (Osmond, L. Dumas).

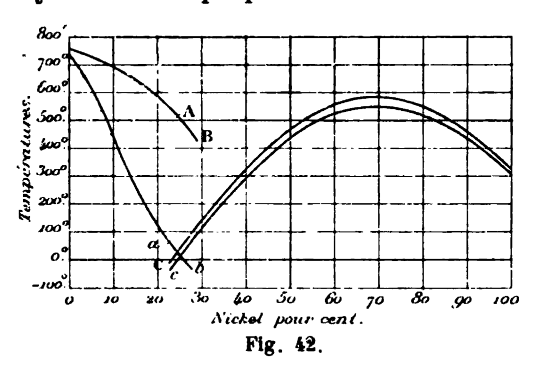


Fig. 42.

— Il ressort, en définitive, de tout ce qui précède, que les alliages, comme les métaux, sont susceptibles de revêtir des aspects très divers sous lesquels les propriétés qu'ils possèdent peuvent présenter des différences considérables, les variations de ces propriétés pouvant être dues à des causes multiples. Ces phénomènes présentent un grand intérêt, et s'il est curieux par exemple de voir l'étain modifié par le froid, différer si considérablement de l'étain ordinaire, il ne l'est pas moins de voir dans certains ferro-nickels qui ne sont pas magnétiques aux températures ordinaires, une des propriétés caractéristiques des composants disparaître dans l'alliage. Ce qui est peut-être plus remarquable encore, c'est de voir que le magnétisme peut reparaître quand l'alliage est soumis à l'action d'une température basse, ou à celle d'un travail mécanique comme tournage, laminage,

tréfilage, etc., de sorte que tel morceau de ferro-nickel insensible à l'action de l'aimant peut donner des copeaux ou des limailles à peu près aussi magnétiques que ceux que fournirait un barreau de fer.

Propriétés générales des alliages.

Nous avons déjà indiqué quelques-unes de ces propriétés en parlant de leur couleur et de leur cristallisation (p. 220-222), ainsi que dans l'étude de leur fusibilité, de leur conductibilité électrique, etc., en cherchant à déterminer leur constitution chimique et à examiner leurs modifications allotropiques.

I. Structure. — Elle dépend beaucoup non seulement de la composition de l'alliage, mais aussi des conditions de son refroidissement, des efforts mécaniques auxquels il a été soumis ; on l'étudie principalement sur des cassures fraîches, ou sur des plaques polies examinées au microscope après les avoir attaquées, comme nous l'avons dit, par un réactif convenablement choisi, ou les avoir superficiellement oxydées à température ménagée de manière à produire une coloration différente des divers éléments constitutifs de l'alliage.

II. Densité. — Les variations de densité que l'on observe dans les combinaisons entre corps similaires sont toujours très faibles, et les écarts observés dans les alliages entre les densités observées et les densités calculées par la règle des mélanges ne dépassent pas 3 centièmes de la valeur de ces densités, c'est-à-dire qu'elles sont du même ordre de grandeur que les variations éprouvées par la densité d'un métal suivant le travail mécanique auquel il a été soumis (p. 119, 124, 151). Il faut observer que la densité, mesurée, d'un alliage dépend de la manière dont la mesure a été faite : M. Riche a montré que pour ceux de cuivre et d'étain, la densité prise sur des barreaux, diffère beaucoup du nom-

bre qu'on obtient en opérant sur des limailles, il a trouvé par exemple :

	Barreaux	Limailles
Sn Cu	8,12	7,87 à 7,93
Sn Cu^3	8,96	8,03 à 8,99

le fait peut être dû à l'existence de vides à l'intérieur des barreaux, ou à des solutions de continuité amenées par l'inégale contraction de cristaux juxtaposés qui n'ont pas le même coefficient de dilatation ; d'autre part, la limaille ne peut être faite sans que le métal éprouve un écrouissage plus ou moins prononcé qui en fait varier la densité et enfin les phénomènes de liquation sont la cause que suivant les points où la limaille a été prise, elle peut avoir des compositions et par conséquent des densités différentes.

L'alliage Al Sb présente un curieux exemple de formation avec dilatation ; sa densité à 16° est 4,217, elle devrait être 5,22 si la combinaison avait lieu sans variation de volume, la densité de l'aluminium étant 2,67 et celle de l'antimoine 6,72. Il se produit donc, lors de la formation de cet alliage, une dilatation énorme ; si bien que $7^{cc},07$ d'aluminium + $12^{cc},07$ d'antimoine fournissent $23^{cc},7$ de l'alliage Al Sb. Il présente une exception remarquable à la loi de Matthiessen. [Van Aubel].

III. Volatilité. — Quand l'un des métaux qui entrent dans la composition de l'alliage est volatil, il se dégage lorsqu'on chauffe suffisamment ; mais l'action n'est jamais complète et toutes les fois que l'union a eu lieu avec un dégagement notable de chaleur la décomposition s'arrête dès qu'on arrive à un alliage de composition définie ; celui-ci ne se détruit qu'ensuite sous l'action d'une température bien plus élevée.

IV. Résistance mécanique des alliages. — La *dureté*, la *plasticité*, l'*élasticité* des alliages se définissent comme les mêmes propriétés chez les métaux et s'étudient par les mêmes procédés ; elles sont souvent bien différentes de celles des métaux constituants et, comme chez ces derniers, elles sont capables de subir des variations provoquées par les mêmes

causes ; ces différences font que beaucoup d'alliages sont de véritables métaux industriels susceptibles d'emplois pour lesquel les métaux purs ne sauraient convenir.

— Ainsi les alliages de *manganèse et de cuivre* sont doués d'une plasticité considérable quand ils renferment de 3 à 8 °/₀ de manganèse, ils se laissent alors réduire en feuilles minces, mais ils deviennent aigres et cassants dès que la teneur en manganèse atteint 12 à 15 °/₀. Ces alliages présentent une grande ténacité ; une barre de bronze des canons qui se romprait sous une charge de 1500 kilog. résiste à un effort double quand dans l'alliage l'étain est remplacé par du manganèse.

— Les *bronzes d'aluminium* sont plus durs et plus tenaces que le cuivre ; la ténacité du bronze à 5 °/₀ d'aluminium est déjà telle qu'on l'emploie à fabriquer les coussinets de tour ; à 10 °/₀ l'alliage est très dur et très tenace tout en demeurant très plastique, sa cassure est à grain très fin, il se moule avec une perfection extrême et il résiste au frottement et au choc mieux que ne le fait le bronze ordinaire; aussi le substitue-t-on à ce dernier dans la fabrication des pièces de résistance tels que coussinets de tours à grande vitesse, navettes de tisserands, etc.

— Les alliages de *cuivre et de zinc* (laitons) se fond avec dégagement de chaleur et avec une contraction considérable dont le maximum correspond à peu près à l'alliage Zn^3Cu^2 ; leur dureté est supérieure à celle des métaux qui les constituent et elle augmente avec la proportion de zinc, mais dès que celle-ci atteint 50 °/₀ le laiton devient cassant, et déjà au delà de 40 °/₀ la plasticité est trop faible pour que le métal puisse subir l'action du laminoir. Les laitons industriels sont plastiques à froid, cassants à chaud et se montrent très aptes au moulage et au martelage, mais ils sont trop mous pour le travail au tour; on les rend propres à cet usage en leur ajoutant de petites quantités d'étain et de plomb qui augmentent leur ténacité et, en les rendant plus durs, les empêchent de graisser la lime.

D'après M. Charpy, qui a étudié les propriétés mécaniques de ces alliages, leur état dépend exclusivement de leur écrouissage, c'est-à-dire de la grandeur des déforma-

tions qu'ils ont subies à froid, ainsi que de la température maxima à laquelle ils ont été recuits en dernier lieu.

Pour eux, l'échelle des températures de recuit peut être partagée en 4 zones d'étendue variable : la première (zone de non recuit) dans laquelle il n'y a pas de recuit sensible, va pour le cuivre pur jusqu'à 350° environ et diminue à mesure que la teneur en zinc augmente ; dans la seconde (zone de recuit variable) le degré de recuit varie d'une façon continue avec la température : presque nulle pour le cuivre, cette zone s'étend quand la proportion de zinc s'accroît, et pour l'alliage à 40 °/ₒ de zinc elle va presque de la température ordinaire jusqu'au point de fusion ; la troisième zone (zone de recuit constant) dans laquelle la modification des propriétés mécaniques est sensiblement constante, s'étend de 400° à 1000° environ pour le cuivre et diminue quand la teneur en zinc va en croissant ; la quatrième zone enfin (zone de brûlure) comprend les températures élevées voisines du point de fusion. Dans les trois premières, le recuit produit une diminution de la résistance, et une augmentation de l'allongement avant rupture ; dans la quatrième on observe une détérioration du métal dont la résistance diminue en même temps que l'allongement, le métal est *brûlé* (p. 189). L'étendue de cette zone paraît dépendre surtout de la présence d'impuretés, notamment de traces de métaux fusibles tels que le plomb et l'étain.

Pour les alliages bruts de coulée, la résistance dépend de la température à laquelle se fait la coulée et de la vitesse du refroidissement; elle augmente quand la température de coulée se rapproche du point de fusion de l'alliage et quand le refroidissement est rapide.

M. Charpy fait remarquer que pour comparer entre eux ces divers alliages, il faut les considérer successivement sous les différents états qu'ils peuvent prendre. Il a trouvé que dans l'état de recuit complet (zone de recuit constant, allongement maximum, charge de rupture minima) la résistance à la rupture par traction, croît d'abord avec la teneur en zinc, passe par un maximum pour 43 centièmes environ de ce métal, puis décroît rapidement; l'allongement à la rupture augmente

avec la proportion de zinc, il passe par un maximum vers 30 centièmes de ce métal, puis il diminue très vite. Il en résulte que les laitons les plus avantageux sont ceux qui contiennent de 30 à 43 centièmes de zinc, les plus riches correspondant aux plus grandes résistances, et ceux qui renferment le plus de cuivre aux plus grands allongements.

— Les alliages de *cuivre et de nickel* (maillechorts) sont blancs dès qu'ils renferment 12 à 15 °/₀ de nickel ; celui qui en contient 15 °/₀ est très homogène et si plastique qu'on peut l'étirer en fils très fins et le réduire en feuilles de 5 centièmes de millimètre d'épaisseur, mais la plasticité diminue quand la teneur en nickel dépasse 25 centièmes. Le maillechort à 35 °/₀ possède un module d'élasticité considérable, quoique inférieur à celui du nickel, et un coefficient de dilatation supérieur à celui de ce métal ; c'est avec l'alliage à 25 °/₀ de nickel que l'Allemagne, la Suisse et les Etats-Unis fabriquent leur monnaie de billon.

— Les propriétés mécaniques des alliages de *nickel et de fer* ne sont pas moins remarquables. Une éprouvette de ferro-nickel transformable s'allonge fortement à la traction avant de se rompre ; la cassure est franche et le barreau, qui n'était pas magnétique avant l'opération, est devenu après elle attirable à l'aimant ; le métal soumis à un effort change donc de propriétés avant de se rompre et l'on s'aperçoit que la transformation qu'il a subie a augmenté sa résistance ; il semblerait qu'il s'est transformé pour *mieux résister* à la rupture (Guillaume).

Dans les essais de traction, les charges qui correspondent à la limite de proportionnalité, à l'allongement élastique maximum et à la rupture, croissent proportionnellement à la teneur en nickel pour atteindre leur maximum dans l'alliage à 10 °/₀ ; à partir de ce point, la résistance décroît brusquement jusqu'à 30 °/₀ de nickel. Entre 30 et 60 °/₀ les deux premières charges décroissent encore avec lenteur, tandis que la charge de rupture est plus grande pour l'alliage à 60 °/₀ que pour celui à 30 °/₀.

L'allongement à la rupture varie en proportion inverse de la teneur en nickel ; cet allongement sensiblement nul

dans l'alliage à 16 %, croît ensuite, passe par son maximum dans le métal à 60 % et décroît pour les alliages plus riches en nickel. En somme l'accroissement de résistance que le nickel provoque dans le fer se fait surtout sentir à la limite de proportionnalité; pour un alliage à 8 % de nickel, cet accroissement est de 280 % à la limite de proportionnalité ; de 203 % à l'allongement élastique maximum et de 73 % à la rupture.

Dans les essais à la compression, la résistance à cet effort varie à peu près dans le même sens que la résistance à la traction, toutefois les maxima ne sont pas réalisés par le même alliage; pour la traction, le maximum correspond à 8 % de nickel, il se trouve pour la compression dans l'alliage à 16 %.

Dans les essais au choc, la résistance varie en proportion directe de la teneur en nickel jusqu'à 16 %; dans l'alliage à 30 % elle reprend la valeur qui correspond au fer pur ; elle augmente de nouveau jusqu'à l'alliage à 60 %, et reprend, quand on arrive au nickel pur, la valeur qui convient à l'alliage à 30 %.

Le nickel apporte donc au fer un accroissement de résistance ; des expériences faites aux États-Unis sur des barreaux d'acier extra-doux, et sur des barreaux pareils d'acier au nickel (50 centimètres de long sur 50 millimètres carrés de section) ont montré, les charges d'épreuve étant appliquées sur le milieu de la barre jusqu'au moment critique de la flexion constante, que la barre d'acier ordinaire succombe sous une charge de 4648 kilos, tandis que la barre d'acier en nickel peut supporter 8650 kilogrammes.

Les expériences qui suivent concordent avec ce fait : Deux cibles composées l'une de deux plaques d'acier pur de 37^{mm} d'épaisseur, l'autre de deux plaques toutes semblables d'acier au nickel, ont été attaquées par des projectiles perforants de $45^{k.}3$; la vitesse de celui qui attaquait l'acier au nickel dépassant de $30^{m},5$, la vitesse de celui qui été dirigé contre l'acier ordinaire. La cible formée par ce dernier métal a été perforée ; le projectile, qui s'est brisé, a traversé avec les deux plaques, leur matelas en chêne de 61 centimètres d'épaisseur, adossé

lui-même à une butte de terre épaisse de 2m,24 et le projectile en s'enterrant dans ce massif a mis tout l'appui de la cible en ruines. Au contraire, dans le tir contre l'acier au nickel, le projectile s'est brisé en mille morceaux contre la première plaque dans laquelle il n'a produit qu'une fente de 127mm et un enfoncement de 76 à 101mm de largeur (Essais faits en septembre 1891 au polygone d'Annapolis, Etats-Unis).

Des essais faits avec succès en France au polygone de Gâvres sur des plaques d'acier du Creusot s'ajoutent aux résultats obtenus en Amérique pour montrer la supériorité de résistance que cet alliage présente, et le perfectionnement que l'industrie des blindages peut recevoir de la production régulière de ce métal.

Des expériences analogues faites à la station d'essais de Charlottenburg, près Berlin, ont porté sur des blocs renfermant de 99,6 à 0,33 centièmes de fer pour 0,05 à 98,4 de nickel, le restant étant formé par de très petites quantités de matières étrangères : cuivre, cobalt, manganèse, aluminium, soufre, etc. Quand la teneur en nickel varie de 0 à 8 °/o, la limite d'élasticité augmente de 13,5 à 49,9 kilog. par millimètre carré; la résistance à la traction de 3,2 kilog. à 5,6 kilog. ; l'allongement diminue de 30 à 10 °/o.

Le maximum de résistance a été fourni par un échantillon à 8 °/o de nickel; avec 16 °/o de ce métal, la résistance à la traction est de 4 kilog. et l'allongement n'est pas même de 1 °/o, le métal est extrêmement cassant; avec 30 °/o de nickel, la résistance descend à 1 kilog. et l'allongement n'est que de 2 °/o.

Les essais à la compression ont donné des résultats tout semblables.

L'acier au nickel employé d'abord seulement pour les plaques de blindage, sert aussi à la fabrication de pièces de machines exigeant une grande résistance; on l'utilise pour fabriquer des cylindres destinés à renfermer et à transporter les gaz liquéfiés en évitant les accidents vulgaires; dans les essais auxquels ils ont été soumis, un de ces réservoirs a pu supporter une pression de 402 atmosphères, à laquelle seulement il s'est produit une déchirure, mais non une rupture

avec éclat. On peut prévoir l'adoption prochaine de cet alliage pour la confection du matériel d'artillerie de campagne, et la construction des charpentes métalliques dont on cherche à réduire le poids sans en diminuer la résistance.

Peu après les expériences faites à Annapolis en 1890, sur la résistance des aciers au nickel, l'usine de St-Chamond a fabriqué en 1892, des aciers au *chrome-nickel* qui présentent sur l'acier au nickel un avantage marqué et qui se sont rapidement substitués aux autres alliages. Avec des teneurs en chrome inférieures à 1 pour cent, on a une matière dite *acier spécial*; au delà de 1 pour cent, on obtient un métal, l'*acier durci*, plus résistant que l'*acier spécial* ordinaire; on l'emploie surtout à la préparation des plaques de masques d'affût, dont l'épaisseur varie de 30 à 120 millimètres et qui servent à protéger les servants et le matériel de l'artillerie légère. Sous une épaisseur de 40 à 50 millimètres, on fabrique des masques en tôle mince qui servent d'abri contre le tir du fusil.

L'étude de nouveaux alliages à teneurs variées de nickel, chrome, tungstène et silicium a provoqué les progrès qui ont été réalisés par la métallurgie militaire. On fabrique des plaques épaisses de blindage avec l'*acier spécial* ordinaire à faible teneur en chrome, mais on leur donne un durcissement par la cémentation ; ce durcissement superficiel suffit pour amener la rupture des projectiles d'attaque constitués cependant eux-mêmes avec de l'acier au creuset très dur ; c'est ainsi qu'une plaque d'acier ordinaire cémentée au gaz d'éclairage, ayant 2m,40 de côté sur 0m40 d'épaisseur, a pu supporter sans être traversée et sans présenter aucune fente importante le tir de 4 obus en acier Holtzer de 240 millimètres, lancés avec des vitesses variant de 586 à 610 mètres, et cela au début de l'application de la cémentation en 1893. Parmi les plaques de tourelles du *Henri IV*, que l'usine de Rive-de-Gier a fait figurer à l'Exposition de 1900, l'une d'elles de 3m,10 de long sur 2m de haut et 0m,20 d'épaisseur, a arrêté sans présenter aucune fente trois projectiles en acier de 194 millimètres lancés aux vitesses de 583, 653 et 710 mètres ;

le premier projectile avait même rebondi en se brisant.

Les plaques actuelles en métal cémenté peuvent arrêter un choc d'énergie supérieure au triple de celui des tirs qu'arrêtaient les anciennes plaques de fer, à égalité d'épaisseur. Elles réalisent en moyenne une protection égale avec une épaisseur moitié moindre.

V. Déformation des alliages et propagation de ces déformations. — L'examen microscopique de la surface bien polie, puis légèrement attaquée d'un alliage, montre des phénomènes du même genre que ceux observés avec les métaux purs (p. 199) ; un alliage eutectique présente généralement des grains plus larges que ceux des métaux et dont la structure est fort différente, car elle consiste en un mélange intime des deux constituants dont l'un apparaît en cristaux séparés ou dendritiques, dans un champ formé par l'autre. Les actions mécaniques telles que l'étirement, la compression ont pour effet de rendre cette structure intime plus apparente en produisant des glissements qui provoquent des différences de niveau entre les deux constituants.

La déformation des alliages se fait d'ailleurs comme celle des métaux, et comme elle, ne se propage pas directement d'un point à un autre ; Ici encore, elle se fait par ondulations en se subdivisant en zones discontinues et distribuées géométriquement suivant des lois déterminées; les expériences ci-dessous font ressortir quelques particularités intéressantes relatives au caractère et au mode de propagation des ondes de déformation dans les alliages.

Alliages de fer et de nickel. — M. Guillaume a constaté qu'un barreau de l'un de ces alliages pris à l'état doux et non magnétique, étant soumis à un essai de traction, la zone étranglée qui marque l'endroit où la rupture va se produire possède en général une ténacité spécifique plus grande que celle des régions voisines. Pour certaines teneurs en nickel, le phénomène s'exagère; dès qu'en un endroit déterminé de l'éprouvette une tendance à la striction se manifeste, l'alliage durcit en ce point précis, la contraction se marque à peine et le produit de la surface par la ténacité devenant plus grand

qu'en tout autre point du barreau, le mouvement s'arrête pour reprendre à un autre endroit ; la transformation se fait ainsi graduellement, revenant probablement plusieurs fois au même point, jusqu'à ce que le barreau tout entier soit passé à l'état dur et cassant ; c'est alors seulement que se produit la rupture et l'on se trouve en présence de ce fait paradoxal qu'une tige de métal qui a subi sans se rompre un allongement semblable à ceux qu'éprouvent les métaux extra-doux, est devenue maintenant dure et fragile comme un acier trempé ; c'est là un exemple des plus nets des transformations auxquelles la matière est capable de se soumettre pour conserver son intégrité, quand elle est menacée par une force extérieure.

En examinant particulièrement l'alliage à 25 °/₀ de nickel, M. Mengin a observé qu'aussitôt la limite élastique atteinte, la surface est entièrement recouverte d'une sorte de damier constitué par des lignes faisant toutes un même angle avec la direction de l'effort. Des ondulations très larges apparaissent de suite, comme celles de l'aluminium (p. 199), mais leur propagation se fait d'une manière presque continue tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre ; quelquefois elles affectent la forme d'un X dont les branches constituent un système de lignes ayant la même inclinaison sur l'axe que les lignes isolées. Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à ce qu'il se forme une striction au milieu d'un ensemble d'ondulations qui se localisent dans une zone bien déterminée ; en dehors de cette zone où se trouvent réparties les déformations très nettes, la barrette ne garde aucune trace de ces mouvements moléculaires qui sont tout à fait passagers. Si l'on interrompt un instant l'action de l'effort, l'ondulation qui est en jeu s'arrête brusquement, pour reprendre au même point dès que la traction s'exerce de nouveau.

D'après M. Osmond, les alliages de fer et de nickel deviennent facilement schisteux sous l'influence du forgeage, et la schistosité est complètement indépendante de la structure primitive du métal, recoupant de ses formes propres les cristallites et les cristaux. Elle est mise en évidence par toutes les méthodes d'attaque et se traduit par la formation

de bandes alternativement plus et moins attaquées, s'enveloppant les unes les autres, et permettant de suivre la répartition des déformations dues au forgeage et au laminage.

Alliages divers. — M. Charpy a reconnu que, lorsque l'acier doux, le bronze d'étain, le laiton recuit, le bronze d'aluminium, sont soumis à des essais de traction et de compression : 1° les déformations qu'on peut observer à la surface d'une éprouvette soumise à une déformation permanente, sont localisées d'après la nature et la répartition des métaux constituants, que l'étude micrographique du métal met en évidence ; 2° l'attaque chimique de ces alliages se fait, après comme avant la déformation, en faisant apparaître des constituants inégalement attaquables et aussi inégalement déformables.

Avec un laiton fortement écroui, et sitôt la limite élastique atteinte, M. Mengin a vu se produire immédiatement et brusquement une série de déformations rectilignes très nettes, faisant toutes rigoureusement le même angle avec la direction de l'effort, et s'étendant sur la surface à mesure que la traction augmente. Pas plus que pour l'acier, ce ne sont des lignes, au sens géométrique de ce mot, mais de véritables dépressions dont la largeur atteint plusieurs millimètres, et qui laissent apercevoir un réseau très fin de stries parallèles aux deux systèmes conjugués de déformations.

Le métal Delta (cuivre 55, zinc 41, fer 2 à 4, plomb et manganèse, traces) se conduit comme le ferro-nickel à 25 °/₀, à cela près que les ondulations en X sont plus nombreuses et se propagent d'une façon plus continue. La vitesse de propagation est fonction de la vitesse de transmission de l'effort, et le nombre des ondulations en jeu augmente avec cette vitesse de transmission.

DEUXIÈME SECTION. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES AUTRES CORPS SIMPLES

Un grand nombre de métaux sont susceptibles de s'unir *directement* avec presque tous les corps simples non métalliques et la combinaison est plus ou moins facile, selon qu'elle est accompagnée d'un dégagement plus ou moins grand de chaleur. Nous allons examiner les conditions principales de l'action de chacun de ces corps simples sur l'ensemble des métaux, l'hélium et l'argon seuls n'ont encore pu actuellement être unis à aucune matière métallique.

1° Hydrogène. — L'hydrogène est sans action sur la plupart des métaux; il peut s'unir cependant à quelques-uns d'entre eux, soit par voie sèche, soit en présence de l'eau, en donnant tantôt des composés parfaitement définis, tantôt des substances dans lesquelles la combinaison est moins évidente.

Voie sèche. — Le *potassium* et le *sodium* placés dans une nacelle de fer et soumis à un courant d'hydrogène n'agissent pas sur lui à la température ordinaire; mais si l'on vient à chauffer, le gaz commence à être absorbé à 200° par le premier, à 300° par le second métal; cette absorption, d'abord très lente, devient plus rapide à mesure que la température s'élève, puis elle cesse d'avoir lieu vers 412° pour le potassium, vers 421° pour le sodium. On se rend très aisément compte de ce qui se produit dans ces circonstances; il se forme des combinaisons K^2H et Na^2H parfaitement définies : la première, cassante et semblable d'apparence à de l'amalgame d'argent; la seconde, molle à la température ordinaire, devient cristalline, très cassante et facile à pulvériser, un peu avant sa température de fusion. Or, ces matières se décomposent sous l'influence de la chaleur en obéissant aux lois de la dissociation et leurs tensions de dissociation sont :

Températures	Tensions			
—	K^2H		Na^2H	
	—		—	
330 degrés.	45	millimètres.	28	millimètres.
340 —	58	—	40	—
350 —	72	—	57	—
360 —	98	—	75	—
370 —	122	—	100	—
380 —	200	—	150	—
390 —	363	—	284	—
400 —	548	—	447	—
410 —	736	—	598	—
420 —	916	—	752	—
430 —	1100	—	910	—

L'absorption du gaz hydrogène cessera naturellement de se produire quand la tension de dissociation du composé formé sera égale à la pression de l'hydrogène qui passe au contact du métal; si donc on opère sous la pression atmosphérique, les combinaisons ne peuvent plus exister, vers 412° pour le potassium, vers 421° pour le sodium, c'est-à-dire que l'absorption du gaz par ces métaux ne peut se produire au-dessus de ces températures. D'autre part, l'expérience nous montrant qu'elle ne commence pas au-dessous de 200 et de 300 degrés, on se rend très bien compte de ce fait, singulier au premier abord, que le potassium n'agit sur de l'hydrogène pris à la pression ordinaire qu'entre 220° et 412°, et que l'action de ce gaz sur le sodium dans les mêmes conditions, n'a lieu qu'entre 300 et 421 degrés. Sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, l'action de l'hydrogène sur le métal se continuerait à des températures d'autant plus hautes que la pression du gaz serait plus forte, mais dès que le potassium et le sodium commenceraient à émettre des vapeurs en quantité sensible, celles-ci viendraient compliquer le phénomène.

Le *palladium* se comporte comme les métaux précédents, à cela près qu'il absorbe l'hydrogène dès la température ordinaire pour donner naissance à un composé qui renferme: Pd^2H, d'après MM. Troost et Hautefeuille ; Pd^3H^2, d'après MM. Ram-

say, Mond et Shields. Pendant la combinaison, le palladium ne change pas d'apparence, et le composé formé garde l'aspect métallique ; il commence à se décomposer à froid en donnant lieu aux tensions de dissociations suivantes :

Températures	Tensions
20 degrés	10 millimètres
30 —	16 —
50 —	35 —
70 —	65 —
90 —	160 —
110 —	232 —
130 —	467 —
140 —	1104 —
170 —	1840 —

La tension de dissociation étant égale à la pression atmosphérique vers 114-115°, le palladium n'absorbera l'hydrogène, sous cette pression, qu'au dessous de cette température, au delà de laquelle le gaz paraîtra sans action sur le métal.

Le *lithium* chauffé au rouge vif dans l'hydrogène, s'y combine avec incandescence et si le courant gazeux est rapide, le métal brûle avec flamme en donnant un hydrure LiH qui n'a plus, comme les précédents, l'apparence métallique ; c'est une substance blanche, fondue, très dure, qui ressemble à de la lithine, et qui paraît exister en vapeurs à la température de ramollissement du verre. Cet hydrure fond à 680 degrés, et comme à cette température sa tension de dissociation n'est que de 27 millimètres, sa stabilité est bien supérieure à celle des hydrures précédents ; on s'en rend compte en comparant les chaleurs de formation qui sont, à partir des éléments pris dans l'état actuel :

Hydrure de lithium	$+ 21^{cal},6$
— de sodium	$+ 13\ ,0$
— de potassium	$+ 9\ ,3$
— de palladium	$+ 4\ ,1$ environ

Le *calcium* chauffé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène pur et sec l'absorbe en prenant feu, et se change en une masse blanche, formée de lamelles microscopiques parfois transparentes; cet hydrure qui ne se dissocie pas sensiblement dans le vide jusque vers 600°, s'enflamme dans l'air quand on l'y chauffe au rouge vif; dans un courant d'oxygène, il brûle avec un vif éclat au-dessous du rouge en dégageant assez de chaleur pour fondre la chaux produite (Moissan).

M. Güntz obtient l'hydrure de *baryum* en chauffant dans une nacelle de fer et dans un courant d'hydrogène de l'amalgame de baryum. A 1000° il perd une partie de son mercure, mais il n'y a pas d'hydrogène absorbé; vers 1200° on obtient un produit fondu nettement séparé en deux couches dont l'inférieure, d'aspect métallique, est de l'amalgame non décomposé, tandis que la supérieure, d'aspect cristallin, est de l'hydrure de baryum. Mais à cette température on ne peut chasser tout le mercure, car l'hydrure étant volatil, il disparaît de la nacelle lorsqu'on chauffe pendant trop longtemps.

En chauffant jusque vers 1400°, l'hydrure que l'on obtient est sensiblement pur; il est fondu, d'aspect grisâtre, à cassure cristalline et contient BaH^2, il ressemble beaucoup a ceux de calcium et de lithium; à 1400° il se volatilise lentement sans se décomposer dans un courant d'hydrogène et ses vapeurs attaquent fortement le tube de porcelaine à l'intérieur duquel on opère; il fond vers 1200° en se vaporisant en partie; sa densité à 0° est 4,21; l'eau le décompose en baryte et hydrogène.

Le *platine* peut également s'unir à l'hydrogène. La mousse de platine saturée, de ce gaz à froid ne l'abandonne pas à 200° dans le vide, mais si dans l'appareil refroidi et vide on fait arriver de l'oxygène, il se produit une vive incandescence avec formation d'eau; un gramme d'hydrogène fixé sur le platine en mousse est susceptible d'être oxydé ainsi par l'oxygène libre en dégageant $15^{cal},2$. Le platine réduit par l'acide formique se comporte d'une manière analogue: à la température ordinaire, il absorbe de l'hydrogène avec dégagement

de chaleur en donnant un mélange de deux hydrures distincts, l'un $Ph^{30}H^3$, dissociable et oxydable à froid par l'oxygène, l'autre $Ph^{30}H^2$, plus stable ; le premier est formé avec un dégagement de 42 calories, nombre voisin du triple $15,2 \times 3$ de celui de l'expérience précédente, et la différence doit être attribuée à celle des états du platine dans les deux cas. L'hydrure $Ph^{30}H^2$ n'est détruit par la chaleur qu'à la température de ramollissement du verre en laissant de la mousse de platine, et M. Berthelot a trouvé sa chaleur de formation égale à $33^{cal},9$. La composition de ces hydrures correspond à la fixation de 80 volumes d'hydrogène pour le dernier, de 120 pour le moins stable ; ils jouent un rôle considérable dans les réactions exercées par le platine : on sait, par exemple, que le mélange d'hydrogène et d'oxygène s'enflamme à froid sous l'influence de ce métal ; cela tient à ce que l'hydrogène et le platine se combinent exothermiquement dans ces conditions en donnant de l'hydrure oxydable à la température ordinaire, par l'oxygène, avec formation d'eau, réaction qui dégage encore de la chaleur et élève la température du système ; une nouvelle dose d'hydrogène reproduit l'hydrure, puis l'eau, et la température monte graduellement jusqu'à atteindre le degré où le platine rougit et où le mélange s'enflamme de lui-même.

D'après M. Leduc, de la tournure de *cuivre* bien purifiée étant placée dans un tube chauffé au rouge cerise en son milieu et à 300° à ses extrémités, puis soumise pendant deux heures à l'action d'un courant d'hydrogène pur et sec, il se forme abondamment dans les portions chauffées au rouge sombre, un corps d'un beau rouge hyacinthe qui recouvre le métal et qui se volatilise partiellement, pour venir se condenser sur la paroi supérieure, moins chaude, du tube de verre ; si alors on fait passer dans l'appareil un courant d'acide carbonique à froid d'abord, tant que le gaz sortant n'est pas complètement absorbable par la potasse, puis qu'on élève ensuite la température jusqu'à celle de l'incandescence, on obtient, non plus de l'acide carbonique pur, mais un mélange de ce gaz avec de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone provenant de la réduction d'une partie de l'acide carbonique

par de l'hydrogène ; ce dernier provient très vraisemblablement de la décomposition sous l'influence de la chaleur d'un hydrure de cuivre, qui formé au rouge sombre par l'union directe de ses éléments, ne présente au rouge cerise qu'un commencement de dissociation.

Les métaux précités sont jusqu'ici les seuls avec lesquels l'hydrogène ait donné des combinaisons par voie sèche ; peut-être y a-t-il lieu d'y joindre l'*argent* qui, d'après M. Le Châtelier, se modifie, comme nous l'avons dit (p. 126), quand on le chauffe dans l'hydrogène ; ce phénomène n'ayant pas lieu dans un autre gaz, il y a peut-être lieu d'admettre que l'argent absorbe l'hydrogène au rouge, mais que le corps produit dans ces circonstances se détruit à mesure que la température s'abaisse, car le métal ne contient pas une quantité appréciable d'hydrogène après son refroidissement.

M. Berthelot a également observé que de l'argent battu enfermé pendant 4 ou 5 heures dans un tube scellé plein d'hydrogène à la température de 300°-550°, donne lieu à des indices de désagrégation et à la formation de traces de poussières lanugineuses, bien plus faibles que lorsqu'on opère dans l'oxygène, mais qui contrastent avec l'inaltérabilité du métal dans les mêmes conditions en présence de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'acide carbonique, etc.

Voie humide. — Le *palladium* seul donne un composé défini quand on le suspend au pôle négatif d'une pile dont on se sert pour électrolyser de l'eau acidulée ; le composé Pd^2H qui se forme dans ces conditions a les mêmes propriétés que lorsqu'on le produit par voie sèche ; sa densité est 11,06, alors que celle du palladium est 11,4, et cette différence permet de montrer d'une façon très nette l'absorption de l'hydrogène par le métal. On fixe horizontalement à un support conducteur une lame mince de palladium ayant environ 5 centimètres de long sur 5 millimètres de large ; on la vernit sur une de ses faces et on la plonge dans de l'eau acidulée en la faisant communiquer avec le pôle négatif d'une pile dont le pôle positif est un fil de platine. Quand le courant passe, la surface non vernie du palladium absorbe de l'hydro-

gène et, en se dilatant, fait que la lame s'enroule en spirale ; si l'on change le sens du courant, la spirale se déroule à la suite de la combinaison de l'hydrogène condensé avec l'oxygène qui, cette fois, se dégage sur la lame devenue pôle positif. En changeant alternativement le sens du courant on peut produire à volonté l'enroulement ou le déroulement de la lame de palladium.

Le *nickel* donne lieu à un phénomène analogue ; un cube de nickel qui a servi pendant 12 heures d'électrode négative dans de l'eau acidulée, a condensé jusqu'à 165 volumes d'hydrogène, qu'il perd peu à peu quand on le maintient plongé dans l'eau pendant deux ou trois jours. Le même fragment soumis 5 ou 6 fois à cette opération, devient grenu, friable, et finalement tombe en poussière, accusant par cette désagrégation l'importance des modifications qu'il a subies ; il est probable, mais actuellement rien ne le prouve, qu'il se forme dans ces expériences un composé hydrogéné qui est en voie de dissociation à la température ordinaire.

La décomposition électrolytique du chlorure de *fer* neutre, additionné de sel ammoniac, a donné à M. Cailletet, au pôle négatif, des mamelons de métal brillants, fragiles, assez durs pour rayer le verre ; ce fer bien lavé et mis dans l'eau ou dans tout autre liquide, dégage des bulles nombreuses d'hydrogène ; il n'en perd qu'une partie à l'air libre, mais dans l'eau, vers 60 à 70 degrés, le dégagement devient tumultueux avec un crépitement souvent intense. Quand on approche le fer hydrogéné d'une flamme, le gaz qu'il dégage brûle, et le métal s'entoure d'une flamme légère semblable à celle d'une éponge imbibée d'alcool. Une fois que cette matière a perdu son hydrogène sous l'action de la chaleur, on ne peut plus le lui rendre, et le fer ainsi obtenu, placé dans l'eau acidulée au pôle négatif d'une pile, ne reprend plus d'hydrogène.

La quantité de gaz absorbée varie entre 235 et 248 volumes, et un gramme de fer retient environ 33 centimètres cubes d'hydrogène, ce qui correspond à peu près à la formule $Fe^{13}H^2$; comme la présence de cet hydrogène modifie profondément les propriétés du fer, que le fer hydrogéné possède une force coercitive considérable, on peut admettre, peut-être,

qu'au moment de l'électrolyse le fer se dépose à un état allotropique dans lequel il peut se combiner avec l'hydrogène pour donner un composé peu stable qui se dissocie à la température ordinaire ; en même temps le fer provenant de sa décomposition se polymérise, et perd de ce fait la propriété de s'unir à l'hydrogène, qu'il possédait au moment de sa séparation, sous l'influence du courant.

En chauffant doucement au-dessous de 70° une solution d'acide hypophosphoreux avec une solution concentrée de sulfate de *cuivre*, Würtz a obtenu un précipité brun kermès peu stable, mélangé de substances étrangères (phosphates, etc.) ; on prépare cette matière plus pure en la laissant se déposer spontanément à la température ordinaire dans les liqueurs étendues. Schützenberger obtient le même corps par l'action de l'hydrosulfite de soude sur le sulfate de cuivre à froid ; c'est un hydrure correspondant à la formule Cu^2H, et il perd déjà de l'hydrogène à 50°.

2° **Fluor.** — En raison de son extrême activité chimique, le fluor attaque tous les métaux avec une très grande énergie. Les métaux alcalins, l'arsenic, l'antimoine, etc. s'y combinent avec incandescence ; le fer et le manganèse légèrement chauffés, brûlent dans ce gaz en donnant des étincelles, et au rouge le fer l'absorbe entièrement avec un dégagement considérable de chaleur ; M. Moissan a obtenu le fluorure d'or en portant le métal au rouge sombre dans un courant de fluor et le fluorure de platine de la même façon, mais au rouge ; le platine est d'ailleurs rongé en quelques instants quand on le fait servir à l'électrolyse du fluorhydrate de fluorure de potassium maintenu en fusion à 110 degrés. Le platine iridié, lui-même, est attaqué, quoique bien plus lentement, dans ces circonstances.

L'action du fluor se ralentit promptement du reste, dans un grand nombre de cas, en raison de la formation d'une couche de fluorure, qui, revêtant le métal d'un enduit continu, infusible et fixe dans les conditions de l'expérience, le protège contre l'attaque ultérieure du fluor.

3° **Chlore.** — Le chlore attaque tous les métaux, et les

chlorures étant presque tous fortement exothermiques, leur formation s'accompagne souvent d'un dégagement de lumière, qui se produit par exemple, quand on projette de la poudre d'antimoine dans le gaz. L'action a lieu à froid, quand la formation du chlorure dégage une très grande quantité de chaleur, c'est ce que l'on constate avec les métaux alcalins : le potassium se ternit rapidement dans le chlore sec maintenu à — 80° ; à la température ordinaire, il y brûle avec une flamme violette plus vive que celle qu'on observe avec l'oxygène et, en effet, la chaleur de formation du chlorure de potassium étant $105^{cal},7$ tandis que celle de la potasse n'étant que de $49^{cal.},1$, pour la même quantité de métal, on comprend que la température doive s'élever davantage dans le premier cas que dans le second. Il peut arriver d'ailleurs que lorsque l'attaque se fait à froid, le chlorure qui se forme soit solide et recouvre le métal d'une pellicule adhérente qui arrête la réaction; mais comme les chlorures sont volatils, il suffit dans ce cas de chauffer plus ou moins fortement le métal pour mettre sa surface constamment à nu, et faire que l'action continue : c'est ce qui a lieu pour l'étain, le chlore l'attaque à froid, le recouvre d'un enduit de chlorure puis la réaction s'arrête, mais en chauffant aux environs de 300° l'étain brûle tranquillement avec une flamme pâle et finit par disparaître entièrement.

Quand le chlorure est moins exothermique, le métal n'est plus attaqué à froid, mais la combinaison se fait à chaud, plus ou moins aisément et quelquefois encore avec émission de lumière ; le fer donnera lieu à un phénomène lumineux en dégageant $82^{cal.},22$, par atome de métal pour faire du protochlorure ; l'argent se chlorurera en ne dégageant que 29^{cal}, aussi sa température ne s'élèvera-t-elle pas jusqu'au rouge sombre ; enfin les métaux comme l'or et le platine dont les chlorures sont les moins exothermiques ne s'attaqueront que difficilement et dans des conditions particulières, d'abord parce que la réaction ne mettrait en jeu qu'une quantité de chaleur faible, ensuite parce que le chlorure formé sera, en raison de sa faible exothermicité, facile à décomposer par la chaleur, ce qui interdira l'emploi d'une

température élevée. C'est ainsi que l'or et le platine ne sont pas altérés à froid par le chlore et ne le sont pas davantage au rouge, leurs chlorures se décomposant vers 250°, mais si l'on chauffe de l'or par exemple, aux environs de 200° dans un courant de chlore sous la pression de l'atmosphère, il est attaqué et comme à cette température la tension de dissociation de son chlorure est inférieure à 760 millimètres on obtiendra de longues aiguilles rouges de sesquichlorure d'or ; celui-ci se sublime dans une atmosphère de chlore dont la pression dépasse sa tension de dissociation, en même temps que la température à laquelle on opère est supérieure à celle à laquelle il est volatil. D'autre part, la dissolution de ces chlorures dans l'eau dégageant une quantité notable de chaleur (4^cal.,5 pour le perchlorure d'or ; 19^cal.,6 pour le tétrachlorure de platine) la réaction sera rendue plus exothermique par la présence de ce liquide, aussi le chlore qui, à froid, est sans action sur ces métaux secs, les dissout en présence de l'eau à la température ordinaire.

4° **Brome**. — La chaleur de formation d'un bromure est inférieure à celle du chlorure correspondant d'une quantité qui varie de 8 à 20 calories environ, quand on part du brome gazeux, et quand on part du liquide, les nombres sont abaissés de 3^cal.,7 par atome, ce chiffre représentant sa chaleur de volatilisation. Il en résulte que le brome et le chlore étant deux corps très analogues, l'action du premier sur les métaux sera à peu de chose près la même que celle du chlore, les réactions étant toutefois moins vives à cause de la moindre exothermicité des bromures. Et, en effet, l'expérience montre que le brome soit liquide, soit en vapeurs attaque à peu près tous les métaux, en donnant lieu à un dégagement de chaleur moindre que le chlore ne le fait.

Nous aurons donc encore, dans certains cas, attaque à la température ordinaire avec dégagement de lumière, quand le bromure sera très exothermique et c'est le cas du potassium dont la combinaison avec le brome gazeux dégage 99^cal,3 ; ou bien sans phénomène lumineux. Quand le bromure sera moins exothermique, la combinaison, pour se

faire, exigera l'intervention d'une température plus ou moins élevée. Enfin, les métaux comme l'or et le platine ne seront pas attaqués à froid, et à chaud leur combinaison avec le brome se fera plus difficilement qu'avec le chlore; d'une part, parce que leurs bromures sont moins exothermiques que leurs chlorures, d'autre part, parce que, de ce fait même, les bromures sont encore plus faciles à décomposer sous l'influence de la chaleur; il faudra, pour que la combinaiscn s'effectue, opérer dans des conditions toutes spéciales où l'on n'atteindra pas la température à laquelle la tension de dissociation du bromure dépasse la pression de la vapeur de brome, tout en chauffant assez pour que la réaction puisse commencer. Ces métaux seront attaqués par une dissolution aqueuse de brome, comme par une de chlore et pour des raisons de même nature.

L'action du brome sur un métal se trouvera, elle aussi, fréquemment arrêtée par le dépôt d'une couche plus ou moins continue, plus ou moins perméable, de bromure à la surface métallique; cet enduit ne disparaîtra que sous l'action d'une élévation de température suffisante pour le réduire en vapeurs, et comme les bromures sont moins volatils que les chlorures, leur disparition, par voie de volatilisation, nécessitera l'emploi d'une température plus élevée que celle qui suffisait pour volatiliser les chlorures correspondants.

5° **Iode.** — La formation des iodures différant de celle des bromures par des nombres de calories du même ordre de grandeur que ceux qui différencient thermiquement les bromures des chlorures, l'action des métaux sur l'iode sera moins énergique encore que sur le brome. L'iode attaque cependant un grand nombre d'entre eux, soit à froid, soit avec le concours de la chaleur, mais on n'observe plus de dégagement de lumière et la formation d'un enduit d'iodures peu fusibles et peu volatils vient, dans un grand nombre de cas, empêcher la réaction de continuer. Les métaux précieux tels que l'or et le platine ne subissent aucune action de la part de l'iode ni à froid ni à chaud, ni même en présence de l'eau, à cause de l'instabilité très grande de leurs iodures.

6° **Cyanogène.** — Quoique le cyanogène ne soit pas un corps simple, les composés qu'il forme sont tellement analogues aux chlorures, bromures et iodures, qu'il est tout naturel d'examiner ici l'action qu'il exerce sur les métaux : elle est très peu énergique, la chaleur de formation des cyanures, à partir du cyanogène gazeux, étant notablement inférieure même à celle des iodures ; celle du cyanure de potassium est égale à $67^{cal},1$, mais celle du cyanure de mercure n'est plus que $11^{cal},4$, et celle du cyanure d'argent se réduit à 3 calories.

Sur les métaux alcalins, le cyanogène agit encore à la température ordinaire, mais l'action est très lente à cause de la couche protectrice que le cyanure forme rapidement à la surface du métal ; si l'on chauffe de manière à rompre cette couche, la combinaison s'effectue avec incandescence. Le zinc est attaqué après quelques jours de contact, à froid, mais d'une façon toute superficielle ; à 100°, au bout de 3 ou 4 heures, il y a absorption manifeste de cyanogène et formation de cyanure. Le cadmium et le fer ne subissent aucune action dans ces circonstances, mais à 300 degrés, ces trois métaux enfermés dans un tube scellé avec du cyanogène, donnent naissance à des cyanures ; il se forme toujours en même temps un peu de paracyanogène qui contribue, avec le cyanure formé, à arrêter l'action en faisant un enduit protecteur sur le métal ; en employant des surfaces métalliques un peu étendues, on arrive cependant à leur faire absorber plus de la moitié du cyanogène avant la formation d'une couche continue supprimant le contact.

A 300° le cuivre et le plomb ne forment pas trace de cyanures et l'on n'en obtient qu'une faible dose quand on opère entre 650 et 500 degrés ; à cette température, il y a de plus décomposition partielle du cyanogène avec formation d'une substance charbonneuse et d'azote libre qui reste mélangé au cyanogène en excès ; vers 550° le fer se comporte de même. L'argent et le mercure ne sont attaqués à aucune température quoiqu'ils se recouvrent d'un enduit brunâtre, léger ; le dernier, maintenu pendant longtemps entre 200 et 300 degrés dans une atmosphère de cyanogène où il se volatilise, n'a pas

donné la moindre trace de cyanure de mercure qui est cependant volatil d'une façon très appréciable dans ces conditions. Enfin le cyanogène est sans action sur l'or et sur le platine. (M. Berthelot).

7° **Oxygène.** — L'oxygène ou l'air agissent sur presque tous les métaux soit à chaud, soit même à la température ordinaire ; la combinaison s'effectue toujours avec dégagement de chaleur et elle est d'autant plus facile que cette quantité de chaleur mise en jeu est plus grande.

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux étant très exothermiques, les métaux correspondants seront les plus oxydables ; en laissant de côté les métaux alcalino-terreux encore mal connus dont certains n'ont jamais été obtenus purs, le potassium et le rubidium sont les seuls qui, à froid, soient oxydés par l'oxygène ou par l'air secs ; le sodium vient ensuite, on peut aisément le laminer à froid entre deux feuilles de papier et même le fondre à l'air sans qu'il prenne feu, mais il s'enflamme quand on le chauffe davantage et ces trois métaux brûlent avec flamme dans l'oxygène sec. C'est du reste ce qui arrive à tous ceux qui sont volatils, comme le magnésium, le zinc, le cadmium, et à la haute température du four électrique, le cuivre, le manganèse, l'argent, etc. ; la flamme sera d'autant plus brillante que l'oxyde formé sera plus fixe, comme est la magnésie, par exemple.

Si la chaleur d'oxydation est considérable et que le métal soit peu volatil, il n'y aura pas combustion avec flamme, mais l'oxyde pourra être porté à l'incandescence ; tel est le cas de l'aluminium, du fer, etc... Enfin si la chaleur d'oxydation est petite, le phénomène ne sera pas accompagné d'une émission de lumière, c'est ce que l'on constate avec le plomb, l'étain, le cuivre, le mercure.

Quelques métaux, argent, or, platine, iridium, semblent inaltérables par l'oxygène à toute température ; le fait tient à ce que leurs oxydes, formés avec un dégagement de chaleur très faible, se décomposent avec une grande facilité sous l'influence de la chaleur. Mais en se plaçant dans des conditions telles que la dissociation ne puisse pas avoir lieu, la combinaison de l'oxygène et du métal est rendue possible.

L'argent, par exemple, ne s'oxyde pas à froid, et si l'on élève la température pour favoriser la réaction, comme l'oxyde se décompose par la chaleur et que sa tension de dissociation atteint la valeur de 760 millimètres avant que l'oxydation du métal ne commence, rien ne se produit quand on chauffe de l'argent dans de l'oxygène à la pression atmosphérique, jusqu'à son point de fusion ; mais si l'on opère avec de l'oxygène sous une pression qui dépasse la tension de dissociation de l'oxyde d'argent à la température de l'expérience, l'oxydation se manifeste. C'est ce que M. Le Châtelier a constaté en enfermant, dans un tube de verre, de l'argent précipité et du permanganate de potasse destiné à fournir de l'oxygène, ces deux matières étant séparées par un tampon de verre filé ; en chauffant à 200 degrés, le permanganate donne de l'oxygène sous une pression d'environ 15 atmosphères, supérieure à la tension de dissociation de l'oxyde dans ces conditions, et l'oxydation de l'argent est très nette ; elle se reconnaît à la couleur noire de l'oxyde et augmente pendant plusieurs jours sans devenir complète, l'oxyde produit à la surface du métal le recouvrant d'un enduit protecteur.

De son côté, M. Berthelot a chauffé de l'argent battu dans un tube scellé rempli d'oxygène à la pression ordinaire, à des températures comprises entre 500° et 550° pendant des périodes de 2 à 23 heures; le métal perd son brillant par places, devient mat, se désagrége en partie et se convertit en poussière blanc-jaunâtre, formant des masses, d'apparence lanugineuse. Cette matière examinée au microscope est constituée par des filaments, poussières et granules excessivement ténus sans apparence cristalline ; avec l'acide acétique étendu elle donne une liqueur légèrement opalescente qui, par l'acide chlorhydrique, prend la teinte bleu-violacé des sels d'oxyde argenteux. Une petite quantité d'oxygène, représentant de 1 à 2 centièmes du poids de l'argent employé à l'état supposé de Ag^4O a été absorbée, et la masse d'argent désagrégé qui paraît constituée par un mélange de métal libre avec un peu d'oxyde est très supérieure à celle qui correspondrait aux poids précédents.

Un petit bloc d'argent très pur traité de la même façon par l'oxygène, a été dépoli en certains points et recouvert d'un léger enduit pulvérulent, blanc-jaunâtre, témoignant d'une oxydation semblable à celle observée avec l'argent battu. En opérant avec de l'air, soit en tube scellé, soit en tube ouvert, il y a eu également absorption très faible d'oxygène entre 500° et 550° avec formation d'argent désagrégé, de filaments, de poussières lanugineuses et d'oxyde argenteux.

Avec l'oxygène humide, la désagrégation de l'argent est plus notable, l'absorption de l'oxygène plus considérable; mais en même temps l'altération du verre intervient et au contact de l'argent il se forme une couche jaune, probablement de silicate, qui demeure adhérent au verre et y fait coller le métal. Dans les mêmes conditions, celui-ci n'éprouve dans l'azote ou dans l'acide carbonique secs aucune espèce de modification ou d'altération.

Il résulte de ces expériences que l'oxygène et l'argent commencent à se combiner vers 200° d'une façon presque insensible ; la combinaison, d'abord très lente dans l'air atmosphérique ou dans l'oxygène pur, s'effectue de plus en plus rapidement à mesure que la chaleur s'élève vers 500°-550° et les quantités d'oxyde formées en un temps donné sont d'autant plus grandes que la température à laquelle on a opéré (jusqu'à 550°) a été plus haute. En même temps que la combinaison a lieu, une portion de l'argent, beaucoup plus grande que celle qui demeure combinée à l'oxygène, se désagrège.

Or, étant donnée la théorie ordinaire de la dissociation, la quantité d'oxyde formée devrait être d'autant plus grande que la température serait moins élevée, elle devrait tendre à une transformation totale vers 200°, tandis que vers 500° il ne devrait pas subsister d'oxyde d'argent qui, d'après les observations de M. Le Châtelier et de M. Güntz, n'est stable que sous des pressions de 49 atmosphères à 358°, et de 10 à 15 atmosphères à 300°. Comme les recherches de M. Berthelot montrent une formation d'oxyde qui tend à s'accroître quand la température s'élève, sous des pressions fort inférieures aux tensions normales de dissociation observées, ce savant pense qu'à ses origines, la combinaison n'obéit pas encore aux

lois régulières qui se manifestent quand le régime permanent est établi ; peut-être la couche gazeuse fort mince condensée à la surface des corps solides présente-t-elle les gaz sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique et dans un état susceptible de donner lieu à des réactions chimiques spéciales ; peut-être, sous l'influence de l'oxygène, l'argent prend-il un état isomérique nouveau répondant à une chaleur de combinaison spéciale et dès lors à des tensions de dissociation différentes. La désagrégation de l'argent indique que la combinaison se détruit sur un point tandis qu'elle se reforme sur un autre, en vertu de variations locales à peine sensibles mais incessantes, de la température, tout comme il arrive dans un vase rempli d'un gaz saturé de vapeur d'eau que la condensation de celle-ci et la vaporisation inverse du liquide se produisent sur des points qui se déplacent sans cesse (voir p. 204).

On constate que l'*iridium* peut s'oxyder à l'air en soumettant au dard du chalumeau oxhydrique de la mousse d'iridium placée sur une plaque de chaux ou de marbre ou bien sur de l'alumine fortement comprimée ; on observe une formation d'oxyde qui se volatilise et qui dépose, sur la chaux une auréole bleu pâle, sur l'alumine un enduit lilas. Mais cette coloration cesse de se produire au voisinage du point de fusion de l'or : c'est que l'oxyde d'iridium se décompose quand on le chauffe, et H. Sainte-Claire Deville et Debray, qui ont étudié sa dissociation entre 823° et 1140°, ont montré que vers 1000 degrés, sa tension de dissociation est d'environ 200 millimètres, tandis que celle de l'oxygène dans l'air n'est que de 152 à peu près ; il en résulte qu'au-dessus de 1000°, l'oxyde d'iridium se décompose totalement à l'air libre et que par suite, à partir de cette température et à toutes celles qui lui sont supérieures, l'iridium sera inoxydable par l'air, tout en restant oxydable par l'oxygène pur pris, soit sous la pression de l'atmosphère, soit sous pression plus considérable. L'oxydation ou l'inaltérabilité de l'iridium et de l'argent, dépendent donc absolument et de la température à laquelle on opère, et de la pression de l'oxygène que l'on met en leur présence à cette température. La

combinaison directe de l'oxygène avec l'or et le platine, dont les oxydes sont extrêmement instables, n'a pas été jusqu'ici constatée.

— L'*ozone* qui, formé à partir de l'oxygène, avec une absorption de — $30^{cal},7$, possède en plus que l'oxygène toute cette énergie disponible, agira plus facilement que lui sur les métaux, puisqu'en se combinant avec l'un d'eux il donnera lieu à un dégagement de chaleur supérieur de $30^{cal},7$ à celui que l'oxygène donnerait ; aussi oxyde-t-il à froid des métaux tels que le plomb, l'étain, le fer, le mercure, l'argent, etc., en les faisant passer au maximum d'oxydation. Il suffit d'agiter du mercure dans un flacon plein d'oxygène ozonisé humide pour que le métal s'attache aux parois en s'oxydant; dans les mêmes conditions une lame d'argent se recouvre d'une couche noire d'oxyde hydraté.

L'oxydation de l'argent par l'ozone peut du reste se produire aussi à température élevée. Debray a montré en effet que lorsqu'on le chauffe dans la flamme du chalumeau oxydrique, ce métal entre en ébullition et que les vapeurs condensées sur une plaque de porcelaine, sont un mélange d'argent et d'oxyde d'argent soluble dans les acides étendus ; nous remarquerons ici que : 1° l'argent est en vapeurs et qu'au nombre 7^{cal}, qui représente sa chaleur d'oxydation à partir du métal solide, il faudrait ajouter sa chaleur de volatilisation qui, d'après les analogies, est voisine de 8 calories, pour avoir la chaleur de formation de l'oxyde à partir du métal gazeux; 2° qu'à haute température, l'oxygène est partiellement transformé en ozone à partir duquel la formation de l'oxyde d'argent est plus exothermique que lorsqu'on part de l'oxygène. Il en résulte que lorsqu'on atteint la température à laquelle l'argent commence à se vaporiser et l'ozone à exister, la production de la vapeur d'argent d'une part, celle de l'ozone de l'autre tendent à rendre plus grande la chaleur de formation de l'oxyde d'argent, et il peut s'établir alors entre l'argent, son oxyde et l'ozone un état d'équilibre semblable à celui qui existe vers 400 degrés entre l'oxygène, l'oxyde de mercure et la vapeur de ce métal. Quand on refroidit brusquement le mélange gazeux avec une plaque de

porcelaine on arrive à y constater aisément la présence de l'oxyde d'argent qui se décomposerait totalement au contraire, si par un refroidissement lent on lui permettait de rester pendant quelques instants à une température à laquelle l'ozone n'existant plus, la vitesse d'oxydation du métal est bien inférieure à la vitesse de dissociation de l'oxyde.

La même conclusion se tire des expériences de MM. Troost et Hautefeuille, qui ont vaporisé de l'argent à 1400° dans une atmosphère d'oxygène que la chaleur transforme partiellement en ozone. En opérant dans un tube de porcelaine traversé suivant son axe par un tube métallique constamment refroidi à l'aide d'un courant d'eau passant à son intérieur, ces savants on constaté le dépôt sur la paroi froide, d'un mélange d'argent métallique avec une forte proportion d'oxyde d'argent.

Cependant, comme M. Berthelot le fait remarquer, il n'est pas assuré que cet oxyde formé dans un système dont les différentes régions sont portées à des températures inégales, ait été produit à la température la plus chaude; il se manifeste seulement dans les points où la chaleur a été abaissée jusqu'à un degré compatible avec la stabilité ordinaire et normale de ce composé. Les différentes régions du système affectent ces inégalités extrêmes de température qui déterminent la formation de champs électriques et par conséquent l'intervention de l'effluve développée particulièrement dans les couches gazeuses déjà refroidies ; la formation bien connue d'oxyde à la surface d'une lame d'argent froide soumise à des décharges et à des étincelles électriques directes comporte particulièrement cette signification.

8° **Soufre.** — Le soufre sec n'agit pas à froid sur les métaux avec lesquels on le mélange, mais la combinaison s'effectue sous l'influence d'une élévation de température ; elle est d'autant plus facile que le sulfure qui peut se former est plus exothermique, et dans le soufre en vapeur elle peut s'effectuer avec dégagement de lumière : si par exemple on introduit des feuilles minces de plomb dans un matras au fond duquel on a placé du soufre, puis qu'on chauffe, le soufre

fond, entre en ébullition et bientôt on voit le métal devenir incandescent en un point ; en supprimant la source de chaleur l'incandescence se développe et s'étend rapidement à toute la masse métallique, qui se transforme en globules de sulfure fondu. Le cuivre donne lieu à un phénomène analogue.

Si la combinaison se fait lentement, la chaleur dégagée en un temps plus ou moins long ne porte pas la masse à l'incandescence ; c'est ce que l'on observe par exemple avec le fer. Quand on plonge un barreau de ce métal porté au rouge sombre dans un creuset contenant du soufre en fusion, les deux corps s'unissent rapidement et la température s'élève assez pour que la masse de sulfure de fer formé, fonde et tombe au fond du creuset en même temps que l'incandescence du fer devient plus vive. Si au contraire on mélange de la limaille de fer avec du soufre en poudre et un peu d'eau tiède, la combinaison a lieu lentement, le fer devient noir, la masse s'échauffe suffisamment pour que l'eau se dégage vivement à l'état de vapeur, mais la température ne s'élève pas beaucoup au-dessus de 100 degrés et le sulfure demeure sous la forme d'une masse poreuse non fondue. Dans les deux cas cependant l'union du fer et du soufre a dégagé 24 calories, et l'on voit combien les phénomènes qui accompagnent la combinaison peuvent être différents suivant que la chaleur mise en jeu se dégage en quelques instants, ou en un temps suffisamment long pour lui permettre de se dissiper en grande partie par voie de rayonnement.

Il arrive assez souvent que le sulfure formé recouvrant le métal d'une couche peu fusible, le protège contre l'action ultérieure du soufre ; on le constate avec le zinc, l'aluminium, l'étain, etc. Quand on chauffe, par exemple, un mélange de limaille d'étain et de soufre, celui-ci fond, attaque le métal à la surface et se volatilise en majeure partie ; on obtient alors une masse grise, poreuse, terne, qu'il faut pulvériser et chauffer de nouveau avec du soufre pour la changer en sulfure fondu, et le même traitement s'applique aux autres métaux qui se trouvent dans le même cas.

Il semble résulter d'expériences faites par M. W. Spring que la combinaison du soufre avec les métaux puisse s'effec-

tuer dans certains cas au moins, à froid, sous l'action d'une pression très énergique s'exerçant sur les corps très divisés et mélangés intimement : des mélanges de métaux et de soufre comprimés dans son appareil (p. 184) sous des pressions pouvant atteindre 5500 atmosphères, se sont changés en masses compactes paraissant homogènes et que M. Spring regarde comme des sulfures métalliques.

9° **Sélénium.** — Il attaque presque tous les métaux pour donner des séléniures formés avec dégagement de chaleur et parfois de lumière. Quand on chauffe des métaux alcalins avec du sélénium, la combinaison a lieu avec explosion ; la vapeur de ce corps s'unit au manganèse, au nickel, au cobalt, au thallium, etc., etc., avec incandescence, et l'on peut répéter avec le plomb et le sélénium l'expérience que nous avons citée à propos de la combustion de ce métal dans la vapeur de soufre ; souvent même le dégagement de chaleur est tel qu'une partie du sélénium se volatilise. Il n'y a plus de phénomène lumineux quand le séléniure est faiblement exothermique ; ainsi la mousse de platine chauffée vers 440° dans de la vapeur de sélénium se transforme en une masse noire pulvérulente de séléniure amorphe sans donner lieu à aucune incandescence.

L'or ne paraît pas être attaqué par le sélénium.

En ralentissant la réaction de manière à rendre aussi faible que possible l'élévation de température de la masse, les choses se passent comme avec le fer et le soufre, on n'observe plus d'incandescence, le séléniure ne fond pas, mais il cristallise ; en diluant la vapeur de sélénium dans une grande quantité d'azote, on évite tout échauffement local et le séléniure se forme en cristaux à la surface des fragments de métal employé ; le même fait a lieu avec le soufre, et M. Margottet a pu obtenir par ce procédé, un grand nombre de séléniures et de sulfures très bien cristallisés.

L'état sous lequel est pris le sélénium intervient d'une façon appréciable dans la réaction ; en effet, tandis que lors des transformations allotropiques du soufre on n'a à tenir compte que de quelques dixièmes de calories, le sélénium métallique,

en se changeant en sélénium vitreux ou amorphe, absorbe — 5,7 unités de chaleur ; cette quantité n'est pas négligeable surtout quand il s'agit de séléniures faiblement exothermiques comme ceux de nickel, cobalt, cuivre (Cu^2Se), thallium, mercure, argent, dont la formation met en jeu respectivement 9,9 ; 9,9 ; 8 ; 8,3 ; 6,3 ; 2 calories, et les réactions peuvent être alors bien différentes suivant qu'on emploie le sélénium sous l'une ou l'autre de ses modifications allotropiques. Ainsi le sélénium vitreux se combine directement au mercure à la température ordinaire ; broyé au contact de ce métal, il s'éteint lentement et forme une matière plastique, blanc d'étain qui, abandonnée à elle-même, perd peu à peu sa plasticité ainsi que son éclat métallique en devenant noire et pulvérulente ; cette transformation se fait en quelques instants sous l'influence de la chaleur. Au contraire, le sélénium métallique obtenu en portant rapidement à 100 degrés la variété vitreuse est sans action sur le mercure à froid ; broyé avec lui, il ne l'altère pas et si on chauffe graduellement, la majeure partie du métal distille avant d'atteindre la température à laquelle la combinaison se fait ; il faut maintenir le mélange pendant 24 heures dans un tube scellé chaud, et distiller ensuite l'excès de mercure pour obtenir le même séléniure qui se produit si facilement avec le sélénium vitreux.

10° **Tellure.** — La combinaison de ce corps avec les métaux se fait dans des conditions analogues à celle du sélénium, mais elle est plus difficile ; ainsi quand on le broie avec du mercure il se produit, comme avec le sélénium, une sorte d'amalgame, mais celui-ci chauffé dans un gaz inerte sous la pression atmosphérique, ou dans le vide, laisse tout le mercure distiller ; le tellurure de mercure peut être obtenu cependant d'une manière directe, mais par l'union des deux vapeurs aux environs de 800 degrés.

Quand les tellurures sont très exothermiques, la réaction est plus facile ; l'union du tellure avec les métaux alcalins a lieu avec explosion ; chauffé au rouge sombre avec du tellure, le magnésium donne aussi une action violente ; avec le zinc et l'étain la combinaison a lieu au voisinage du

point de fusion du métal, elle commence en un point et se propage de proche en proche sous l'action seule de la chaleur que dégage la réaction elle-même ; la masse devient faiblement incandescente et le tellure en excès se volatilise. Le plomb et le tellure fondus ensemble ne semblent pas se combiner jusqu'à 500 degrés environ, température à laquelle le mélange décrépite brusquement et se solidifie ; la chaleur de formation du tellurure de plomb n'est que de 6,2 calories.

M. Margottet a obtenu des combinaisons cristallisées, en diluant la vapeur de tellure dans un gaz inerte afin d'éviter toute élévation locale de température ; avec le zinc, le cuivre, l'argent il a pu, par voie directe, préparer cristallisés les tellurures de ces métaux. L'or lui-même, soumis à 440° dans le vide à l'action de la vapeur de tellure, s'y unit en donnant des octaèdres réguliers tout à fait semblables à ceux du tellurure d'or naturel.

L'état sous lequel se trouve le tellure joue aussi dans la réaction un rôle considérable; si l'on considère en effet que le tellure cristallisé dégage 24,2 calories en passant à l'état de tellure amorphe, on comprend que les conditions de la combinaison sont singulièrement modifiées si l'on part du tellure sous le premier ou sous le second de ces états.

11° **Azote.** — Il ne se combine directement qu'à un certain nombre de métaux, avec lesquels il donne des azotures fort exothermiques et stables.

Le *lithium* s'unit à l'azote avec une grande facilité. Ce métal introduit dans un tube de verre et chauffé pendant quelques heures, pour lui faire perdre tout l'oxygène qu'il peut retenir, se recouvre d'une couche noirâtre qui, en se fendillant, laisse apparaître le métal brillant. En cet état, il absorbe lentement l'azote à froid, tout comme le phosphore fait avec l'oxygène; la combinaison est si complète que les bandes spectrales caractéristiques de l'azote disparaissent complètement, et elle est d'autant plus rapide que la couche noirâtre plus fendillée, laisse en contact avec le gaz une surface de lithium plus étendue ; c'est le seul corps actuellement connu qui soit capable de se combiner avec l'azote à la température ordinaire (Güntz).

Si on chauffe le lithium dans un courant rapide d'azote pur et sec, la combinaison a lieu avec incandescence en donnant l'azoture Li^3Az formé avec un dégagement de $49^{cal},5$ qui rend compte et de la facilité avec laquelle la combinaison se forme, et de la stabilité du composé vis-à-vis l'action de la chaleur.

M. Maquenne a obtenu des combinaisons avec les métaux alcalino-terreux en chauffant dans une atmosphère d'azote pur et sec, un amalgame à 20 °/o environ de l'un de ces métaux ; cet amalgame, placé dans une nacelle de nickel, est maintenu une demi-heure au rouge sombre, puis quelques instants au rouge vif pour se débarrasser du mercure ; il reste alors un azoture quelquefois cristallisé, en fines aiguilles jaunâtres quand il s'agit du baryum, d'autres fois sous la forme d'une masse fondue.

Plus récemment M. Güntz a montré que le *baryum* absorbe directement l'azote quand on porte au rouge dans un courant de ce gaz, de l'amalgame de baryum placé dans une nacelle de fer. On obtient ainsi une masse fondue homogène et bien cristallisée mais qui renferme toujours une grande quantité d'azoture de fer Fe^3Az^2 isomorphe de l'azoture de baryum Ba^3Az^2. C'est un fait analogue à celui que l'on constate en préparant l'azoture de lithium dans des nacelles de nickel ou de fer ; les azotures de ces deux métaux se forment en même temps que celui du métal alcalin.

Le *calcium* ne change pas d'aspect à froid dans une atmosphère d'azote pur et sec, mais si l'on chauffe un peu, il se produit d'abord une lente absorption de gaz, et de blanc qu'il était, le métal devient d'un jaune de bronze qui se fonce peu à peu ; dès qu'on atteint le rouge sombre, il s'enflamme dans l'azote et laisse un produit couleur de bronze. En plaçant le métal dans une nacelle de nickel contenue elle-même dans un tube de nickel chauffé, la transformation est complète au bout de 2 heures et M. Moissan a obtenu ainsi un azoture formé de petits cristaux transparents, jaune brun, fusible vers 1200° et renfermant Az^2Ca^3.

Quand le métal est très divisé, l'absorption de l'azote est très rapide au rouge sombre ; M. Maquenne le montre de la façon suivante : Dans un tube de verre horizontal fermé par un bout et portant à l'autre un tube manométrique plongeant dans du mercure, on introduit quelques grammes d'un mélange de chaux vive et de magnésium en poudre, puis on chauffe le tube avec un brûleur de Bunsen ; le magnésium réduit la chaux en donnant du calcium très divisé et au bout de quelques instants, celui-ci commence à absorber à la fois l'oxygène et l'azote de l'air contenu dans l'appareil, et le mercure monte dans le manomètre ; le résidu non absorbé est de l'argon impur, on peut donc par ce moyen faire une première séparation des éléments de l'air pour arriver à la préparation de l'argon.

Le *magnésium*, lui aussi, absorbe facilement l'azote ; on s'en assure en en mettant de la poudre dans un tube horizontal fermé à l'une de ses extrémités et portant à l'autre un tube bifurqué dont une des branches communique avec un manomètre, et la seconde avec une source d'azote ; on commence par remplacer l'air de l'appareil par de l'azote pur, puis à l'aide de quelques secousses données au tube, on étend le magnésium de manière à le répartir sur une grande surface, et alors on chauffe avec un fort brûleur de Bunsen ; le manomètre indique aussitôt l'absorption du gaz que l'on remplace à mesure, et au bout de quelque temps tout le métal est changé en une matière très légère, qui est de l'azoture de magnésium. C'est en se servant de magnésium comme absorbant de l'azote que lord Rayleigh et M. Ramsay ont retiré pour la première fois l'argon de l'air atmosphérique ; le lithium peut avantageusement lui être substitué pour la préparation de ce gaz.

Le *titane* brûle dans l'azote avec dégagement de lumière pour former un azoture, et son avidité pour cet élément est telle qu'un mélange d'acide titanique et de charbon porté au rouge absorbe entièrement l'azote que l'on cherche à faire passer à travers ; il constitue une brasque excellente pour envelopper un creuset qui doit être porté à haute température et dans lequel on a intérêt à empêcher l'introduction de l'azote atmosphérique.

Le *chrome* pyrophorique provenant de la distillation de son amalgame au-dessous de 300°, ne se combine pas avec l'azote à froid, mais chauffé légèrement dans un courant de ce gaz, il y devient incandescent et donne un azoture renfermant AzCr.

Il semble ressortir enfin de certaines expériences de M. Blondlot, que le *cuivre* soit susceptible de contracter directement union avec l'azote : un tube de porcelaine vernie en dedans et en dehors, a ses extrémités mastiquées dans des garnitures métalliques refroidies par un courant d'eau ; à chacune d'elles est fixée une tige de platine dirigée suivant l'axe du tube, et ces tiges portent elles-mêmes des disques, l'un de platine l'autre de cuivre, de 3 centimètres de diamètre, placés l'un en face de l'autre ; on fait circuler pendant 12 heures dans l'appareil un courant d'azote pur pour éliminer toute trace d'oxygène, puis on chauffe pendant 4 ou 5 heures au rouge vif. Après cette opération le disque de cuivre est toujours manifestement corrodé ; sa surface, restée brillante, laisse entrevoir les facettes, mises à nu, d'une cristallisation intérieure et, si la distance des deux disques est de 3 à 4 millimètres, on constate que du cuivre a été transporté, que la face du disque de platine tournée du côté du cuivre est recouverte d'une matière qui en contient ; il s'est vraisemblablement formé de l'azoture de cuivre dont une partie échappant à la décomposition, est venue ou s'incorporer au platine, ou se décomposer une fois en contact avec lui en laissant son cuivre à la surface. En chauffant dans l'azote une tige de platine recouverte de ce composé cuivrique, celui-ci s'est transporté des parties les plus chaudes vers les plus froides de la tige.

Rien d'analogue ne se passe quand on remplace l'azote par de l'hydrogène pur.

12° **Phosphore.** — Il attaque presque tous les métaux avec une énergie plus ou moins grande et un dégagement de chaleur parfois accompagné d'une émission de lumière ; en chauffant un mélange de magnésium en poudre et de phosphore rouge il y a réaction violente bien avant le rouge sombre, et une

partie de la matière est projetée hors du tube dans lequel on fait l'opération ; quand on fait passer de la vapeur de phosphore sur du potassium, du sodium, du zinc, de l'étain, du platine, etc., la masse devient incandescente et l'on obtient après refroidissement un mélange de plusieurs phosphures très difficiles à séparer ; d'autres métaux, comme l'argent, l'or, le cuivre, le plomb, absorbent la vapeur de phosphore dans lesquels on les chauffe, sans devenir incandescents ; quelques-uns comme l'aluminium, le plomb, le bismuth, ne semblent pas se combiner directement au phosphore.

M. Granger, qui a étudié la question avec beaucoup de soin, a fait réagir les deux corps l'un sur l'autre en plaçant le métal et du phosphore rouge dans des nacelles de porcelaine disposées à quelque distance les unes des autres à l'intérieur d'un tube de verre dur, qu'une grille à gaz supportant le système lui permettait de chauffer dans toute sa longueur en produisant des températures différentes aux points où se trouvaient le métal et le phosphore. Le verre se ramollissant entre 500 et 600 degrés, quand il s'agissait d'opérer au delà le tube de verre était remplacé par un autre en porcelaine chauffé avec un four à gaz et le phosphore, placé extérieurement dans un tube de verre était chauffé lui-même sur une grille voisine ; M. Granger a pu de cette manière examiner l'action du phosphore sur les métaux jusque vers 1000° et quelquefois jusqu'à 1400° en faisant alors usage du four de Leclercq et Forquignon.

Les résultats obtenus dans l'action directe du phosphore sur un métal ne sont d'ailleurs pas toujours les mêmes ; on obtient parfois des phosphures définis et cristallisés, mais difficiles à avoir purs parce qu'il se forme des mélanges de plusieurs composés différents ; d'autres fois des masses cristallines dont la composition varie dans chaque préparation en raison de la facilité avec laquelle les phosphures se décomposent sous l'action de la chaleur. Si par exemple on attaque, avec du phosphore, de la tournure de cuivre portée au rouge on a une masse cassante, brun clair, qui retient, suivant la température à laquelle l'opération a eu lieu, des quantités très variables de phosphore. Il en résulte que la préparation des

phosphures par voie directe présente toujours des difficultés considérables en raison desquelles on a recours de préférence à des procédés détournés.

Quelques métaux absorbent la vapeur de phosphore à une température inférieure à celle à laquelle ils fondent, la retiennent à température un peu plus élevée, et l'abandonnent par refroidissement ; c'est ce qui arrive à l'argent : le rochage de ce métal dans la vapeur de phosphore est remarquable par sa netteté, et par le foisonnement du métal qui peut fournir suivant les cas, une masse bourgeonnée, une sorte de grappe ou de mousse, de l'argent filiforme ou du métal cristallisé qui ne retiennent pas de phosphore. L'or absorbe également la vapeur de phosphore avant d'être fondu, la retient après fusion, et roche par refroidissement, en donnant, si celui-ci a été rapide, une sorte d'éponge portée par un pédoncule gris d'acier, d'or phosphoré.

Il est à remarquer que la présence de très faibles proportions de phosphore dans un métal suffit pour en modifier profondément les propriétés. Quand le fer en contient de 2 à 4 millièmes, il a acquis la faculté de durcir par la trempe, moins fortement d'ailleurs que lorsqu'il renferme du carbone ; sa charge de rupture et d'allongement est augmentée, mais il est devenu très fragile sous le choc.

En ajoutant au cuivre quelques millièmes de phosphore, on arrive à pouvoir le couler dans du sable, et, suivant la quantité introduite, on peut augmenter peu à peu sa dureté jusqu'à lui donner celle de l'acier à outils. Avec 9 °/ₒ de phosphore on obtient une substance connue dans l'industrie sous le nom de *bronze phosphoreux* ; il est gris d'acier, à grain fin, cassant et susceptible de recevoir un beau poli ; cette matière, plus dure que le bronze des coussinets, se coule parfaitement sans soufflures ; on s'en sert pour faire des cloches dont le son possède des qualités d'acuité, d'intensité et de timbre bien supérieures à celles des cloches de bronze à 22 centièmes d'étain.

13° Arsenic. — Il se combine avec un grand nombre de métaux, et l'union est souvent accompagnée d'un dégagement

de lumière ; un mélange de zinc et d'arsenic en poudre donne lieu, quand on le chauffe, à une vive incandescence qui détermine la volatilisation d'une partie de l'arsenic; la mousse de platine se combine aussi avec incandescence à l'arsenic en vapeurs. Dans certains cas, le dégagement de chaleur est plus faible ; quand par exemple on fait tomber des fragments de sodium sur de l'arsenic chauffé dans un creuset, le mélange devient fluide dès que sa composition se rapproche de $AsNa^3$; le fer, le plomb, l'étain, l'or, etc., s'y unissent aussi très facilement et quand on fait passer sur du platine, porté au rouge sombre, de la vapeur d'arsenic entraînée par un courant d'hydrogène, on obtient de petits cristaux gris d'étain renfermant $PtAs^2$, et qui sont identiques à un arséniure en cubo-octaèdres qui a été rencontré en 1877 au Canada, dans la province d'Ontario. Le plus ordinairement il ne se forme, comme avec le phosphore, que des matières dont la composition n'est pas constante et qui proviennent ou de ce que plusieurs arséniures sont mélangés en proportions variables, ou de ce qu'ils sont partiellement décomposés sous l'action de la chaleur.

L'introduction de très faibles quantités d'arsenic suffit pour modifier profondément les propriétés d'un métal, comme le fait l'addition du phosphore ; quelques millièmes enlèvent à l'or sa plasticité et le rendent cassant ; ajouté en petite quantité au cuivre et aux laitons, il les rend plus blancs, plus durs, et susceptibles de prendre un beau poli. On sait que lorsque le plomb en contient un ou deux millièmes, sa tension superficielle est modifiée et qu'il prend avec une extrême facilité la forme de gouttes sphériques ; cette propriété est utilisée dans la fabrication des plombs de chasse.

14° Antimoine. — Il donne avec la plupart des métaux des matières qui sont de véritables alliages ; tantôt la combinaison a lieu avec incandescence, avec les métaux alcalins, le cuivre, le nickel, le platine, etc., par exemple ; Si on laisse tomber de l'antimoine sur une lame de platine portée au rouge sombre, l'alliage fond à la suite de l'élévation de température qui accompagne l'union des deux corps, et la lame est percée.

D'autres fois le dégagement de chaleur est beaucoup moindre, comme avec le zinc et le magnésium.

De petites quantités d'antimoine suffisent encore, comme lorsqu'il s'agissait de l'arsenic et du phosphore, pour modifier complètement les propriétés d'un métal ; des traces d'antimoine rendent le cuivre très fragile, et l'or assez cassant pour le rendre impropre aux usages monétaires. Souvent il donne de la dureté au métal auquel on l'unit et l'on obtient alors un certain nombre de matières employées dans l'industrie ; le plomb additionné de 18 à 20 centièmes d'antimoine sert à fondre les *caractères d'imprimerie* ; le *métal anglais* contient de l'antimoine et du zinc ; le *métal de Réaumur* de l'antimoine et du fer, etc...

15° **Bore.** — L'action du bore sur les métaux a été jusqu'ici très peu étudiée, et les seuls résultats connus sont dus à M. Moissan.

L'action directe du bore sur le fer a été examinée en brasquant une nacelle de porcelaine avec du bore amorphe, plaçant du fer par-dessus et chauffant le tout entre 1100 et 1200 degrés, en dirigeant dans le tube un courant d'hydrogène ; le bore produit alors un véritable phénomène de cémentation, et bien avant le point de fusion du fer, qu'on ne saurait atteindre dans cet appareil, il se produit une fonte borée qui, lorsqu'elle renferme de 8 à 9 °/₀ de bore, fond avec facilité au voisinage de 1050° ; elle est bien moins fusible quand la teneur en bore atteint 15 °/₀. En chauffant au four électrique des fragments de fer doux dans un creuset de charbon brasqué avec du bore, on obtient également l'union du bore avec le fer ; il suffit de chauffer pendant 5 à 6 minutes avec un courant de 300 ampères et 65 volts pour avoir des culots métalliques qui, concassés et attaqués par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le fer en excès, laissent des cristaux de borure de fer BoFe.

Des résultats du même genre ont été fournis par le nickel et le cobalt : si dans le creuset du four électrique, brasqué avec un peu de bore amorphe, on met des fragments de ces métaux mêlés avec le dixième de leur poids de bore, et qu'on

chauffe avec un courant de 300 ampères et 50 volts, on obtient des culots métalliques cassants qui renferment excès de métal; ces culots concassés puis traités par de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, laissent des borures cristallisés tout à fait semblables à celui du fer et, comme lui, formés par la combinaison d'un atome de bore avec un de métal. On arrive aux mêmes borures en chauffant le mélange précédent au rouge vif dans une nacelle de porcelaine, placée elle-même dans un tube traversé par un courant très lent d'hydrogène pur et sec.

Le bore peut aussi se combiner directement au manganèse, à l'aluminium, au platine, etc., en donnant des composés qui n'ont pas été étudiés.

Il modifie notablement les propriétés d'un métal dans lequel on l'introduit en petite quantité : 5 à 6 millièmes de bore ajoutés à du fer lui communiquent la propriété de prendre une trempe spéciale, correspondant à une élévation de la charge de rupture sans augmentation sensible de la dureté; son rôle est donc complètement distinct de celui du carbone. (Moissan et Charpy).

16° Silicium. — Au point de vue de leur action sur le silicium, les métaux peuvent être divisés en deux groupes :

Le premier contient des métaux qui, comme le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le platine, sont capables de s'unir directement avec lui pour donner des siliciures parfaitement cristallisés. M. Moissan en a obtenu un certain nombre, à l'aide de procédés semblables à ceux qui lui ont donné des borures.

1° On met dans une nacelle de porcelaine une brasque de silicium cristallisé, sur laquelle on place un cylindre de métal représentant environ 10 fois le poids du silicium employé; on introduit le tout dans un tube de porcelaine, et on chauffe, dans un courant d'hydrogène sec, au moyen de charbon de cornues, à une température à laquelle la porcelaine commence à se ramollir, mais qui toutefois est inférieure au point de fusion du fer doux. Après refroidissement on obtient un lingot métallique plus ou moins dur et fragile qui est formé par un siliciure empâté dans un excès de métal.

2° On introduit dans le creuset du four électrique le mélange de silicium et de métal, renfermant un dixième environ de silicium, et l'on chauffe pendant quelques minutes avec un courant de 900 ampères et 50 volts. Les culots métalliques obtenus sont, comme les précédents, traités par un dissolvant convenable (acides azotique, chlorhydrique, fluorhydrique étendus) qui enlève le métal en excès et laisse les siliciures sous la forme de cristaux qu'il suffit de laver et de sécher.

La combinaison se fait même alors que les deux éléments restent solides, comme cela a lieu avec le bore. Si, par exemple, on chauffe dans le tube de porcelaine un mélange de silicium et de chrome à la température de 1200°, qui est inférieure au point de fusion du chrome aussi bien qu'à celui du silicium, on n'en voit pas moins le mélange fondre au bout d'un certain temps; c'est qu'en effet, à cette température de 1200 degrés, le silicium a une tension de vapeur qui, bien que faible, lui permet de passer dans le chrome en donnant avec lui un siliciure bien plus fusible, dont la proportion augmente sans cesse jusqu'à ce que tout le silicium soit entré en combinaison. M. Moissan a préparé de cette façon des cristaux très nets de siliciures de fer, de chrome, de nickel, de cobalt, répondant à la formule $Si\,M^2$.

En employant des procédés du même genre, M. Vigouroux a obtenu un certain nombre d'autres siliciures, ceux de cuivre $Si\,Cu^2$ et de platine $Si\,Pt^2$, par exemple.

Il a constaté en outre que les propriétés d'un métal se modifient graduellement avec la quantité de silicium ou de siliciure qu'il renferme en dissolution : ainsi des mélanges de silicium et de cuivre, à proportions très variables, donnent des masses liquides qui ne subissent ni liquation ni rochage; avec une teneur en silicium inférieure à 5 %, le cuivre conserve un éclat métallique très net, sa cassure est blanchâtre, mais elle se ternit rapidement à l'air en devenant jaune laiton; la matière est plastique et se laisse facilement aplatir sous le marteau. Avec 10 % de silicium, la cassure est gris-clair, elle s'altère plus lentement en devenant rougeâtre ; la dureté a augmenté et la plasticité a diminué. Avec 15 %, la cassure est gris d'acier, elle se ternit encore à l'air ;

la matière est devenue dure et cassante. A partir de 20 °/₀, la substance, dure et très fragile, devient hétérogène, la cassure présente des facettes brillantes à reflets violacés, qui contrastent avec l'aspect blanchâtre du reste de la pâte ; ces lamelles s'accroissent en nombre et les culots deviennent de plus en plus friables à mesure que la quantité de silicium augmente ; On peut même recueillir à l'intérieur du culot, quand il est refroidi très lentement, des géodes tapissées de cristaux bien nets du siliciure $SiCu^2$.

Le second groupe est formé de métaux qui ne s'unissent pas directement avec le silicium ; ce sont les alcalins, le zinc, l'aluminium, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, l'argent et l'or. Ils le dissolvent plus ou moins quand ils sont fondus et, par le refroidissement, ils le déposent sous la forme de cristaux ; la quantité de silicium dissous peut d'ailleurs être considérable, comme avec le zinc et l'étain, ou rester faible, comme cela a lieu avec l'antimoine, le bismuth et l'or (Vigouroux).

17° **Carbone.** — Le carbone est susceptible de s'unir directement à un certain nombre de métaux, avec lesquels il forme tantôt des sortes de dissolutions, tantôt des combinaisons véritables.

Carbures définis. — M. Güntz a observé que, si l'on chauffe au rouge dans le vide du lithium placé dans une nacelle de charbon, qui a été préalablement soumis à la haute température de l'arc électrique, il se recouvre d'une couche du carbure C^2Li^2; les deux éléments se sont donc directement unis pour donner un composé défini.

M. Moissan, en chauffant pendant dix minutes dans le creuset du four électrique, avec un courant de 330 ampères et 70 volts, un mélange de chrome métallique avec excès de charbon, a obtenu des culots friables, desquels il a pu extraire des lamelles très brillantes et très dures du carbure C^2Cr^3 et de longues aiguilles, d'aspect mordoré, d'un autre carbure, qui contient CCr^4.

En portant à température très élevée, dans un creuset brasqué, un mélange d'aluminium en poudre et de noir de

fumée, Franck a obtenu une matière riche en carbure d'aluminium, qui, au contact d'acide chlorhydrique étendu, dégage beaucoup d'acétylène.

Quand on chauffe des fragments d'aluminium dans des nacelles épaisses de charbon, placées elles-mêmes dans un tube de la même matière traversé par un courant d'hydrogène, on trouve, au bout de sept minutes, si l'on a fait usage d'un courant de 200 ampères sous 95 volts, que les nacelles sont remplies d'une masse grise, d'aspect métallique et dont l'intérieur est pailleté de cristaux jaunes brillants ; on isole ceux-ci en traitant la matière par de l'acide chlorhydrique concentré, maintenu à zéro, puis par de l'eau glacée, enfin par de l'alcool et de l'éther, et on les sèche dans le vide ; on obtient alors des hexagones réguliers, transparents, jaunes, du carbure d'aluminium C^3Al^4.

Un procédé général, qu'on peut regarder comme direct, consiste à réduire, comme l'a fait M. Moissan, un oxyde métallique par un excès de charbon, soit à la très haute température d'un fourneau à charbon, soit aux températures plus élevées que donne le four électrique. L'oxyde est ramené à l'état de métal, qui, au moment où il se forme, se combine avec le charbon en excès ; c'est, en somme, ce qui se passe dans les hauts-fourneaux, où le fer réduit s'unit au carbone dans les parties du four les plus chaudes et tombe à l'état de fonte dans le creuset. En opérant au four électrique, on a pu obtenir l'union du carbone avec un grand nombre de métaux, de manière à constituer des composés définis bien cristallisés de formules diverses :

M^3C avec le manganèse et le fer.
M^2C avec le molybdène.
M^3C^2 avec le chrome.
MC avec le zirconium.
M^4C^3 avec le glucinium et l'aluminium.
M^2C^3 avec l'uranium.
MC^2 avec : baryum, strontium calcium, lithium, cérium lanthane, yttrium, thorium.
MC^4 avec le chrome.

On peut également regarder comme procédé direct de combinaison celui que M. Maquenne a employé pour obtenir les carbures alcalino-terreux à l'aide de leurs amalgames : quand on distille, dans un courant d'hydrogène pur et sec, un amalgame à 20 % de baryum avec du charbon en poudre, on voit, au rouge, se déclarer une réaction assez vive sans absorption de gaz ; le produit obtenu est une masse grise renfermant du carbure de baryum mélangé avec un excès de charbon.

Carbures non définis. — Le traitement d'un mélange de charbon et d'oxyde métallique au four électrique ne donne pas toujours un composé défini ; le culot métallique fondu que l'on obtient comme résultat de l'opération peut présenter des compositions très variables, et M. Moissan a trouvé par exemple :

Métal.	Teneur en carbone.
Molybdène	9,7 à 0,9
Thorium	9,5 à 8,2
Chrome	13 à 8
Nickel	14 à 6
Manganèse	15 à 6
Uranium	14 à 4
Zirconium	23,1 à 21,8
Vanadium	27,5 à 17,5

la composition varie essentiellement avec le voltage et l'ampérage ; c'est ainsi que la quantité de carbone retenue par le tungstène oscille de 6,3 à 6,0 quand on emploie un courant de 400 ampères et 70 volts ; de 18,8 à 17,3 quand on se sert de 1000 ampères sous 70 volts ; le fait peut tenir à plusieurs causes :

Influence de la température. — En premier lieu la température. L'expérience montre, en effet, qu'à mesure qu'elle s'élève les fontes métalliques qui se produisent sont de plus en plus riches en carbone ; or, à mesure que la température est plus élevée la dépolymérisation du carbone est plus

facile, sa vapeur se trouve donc dans des conditions plus favorables, que ne l'est le carbone solide pour s'unir au métal en dégageant la plus grande quantité possible de chaleur.

Influence de la dissociation des carbures. — En second lieu la dissociation des carbures métalliques qui a lieu à des degrés variables de chaleur et que les expériences suivantes viennent démontrer.

Lorsqu'on chauffe dans un tube vide et jusqu'au rouge du carbure de *sodium* C^2Na^2, on voit un anneau brillant de sodium métallique venir se condenser au-dessus de la partie chauffée, tandis que du carbone pur reste sous la forme de poudre noire au fond du tube (Moissan).

Quand on chauffe le carbure de *calcium* au four électrique, on voit se former autour de la région chaude une poche que l'arc électrique creuse autour de lui, et qui présente à sa partie supérieure un petit cratère par lequel s'échappent des vapeurs d'oxyde de carbone, de chaux, de calcium et de carbone; après refroidissement les parois de la poche sont stratifiées en couches concentriques se succédant de la façon suivante, de l'intérieur à l'extérieur : 1° une couche de graphite brillant à texture caverneuse et d'aspect bouillonné ; 2° une couche de carbure de calcium cristallisé ; 3° la matière initiale (le mélange qui sert à la fabrication du carbure) inaltérée. On en déduit que la température interne a été assez élevée pour que la tension des vapeurs de calcium et de carbone étant inférieure à la tension de dissociation du carbure, celui-ci n'a pu se former qu'au delà de la surface de niveau limitant la région des températures inférieures à celle à laquelle la dissociation a lieu (Gin et Leleux).

M. Moissan a montré de son côté qu'en préparant de petites quantités de carbure de calcium avec des courants de 1000 ampères et 60 volts, il ne reste plus, au bout de 10 minutes, qu'un résidu de graphite pulvérulent ne contenant plus trace de calcium ; il n'y a pas eu volatilisation du carbure puisque le carbone en poudre reste dans le creuset, et d'ailleurs dans des expériences faites avec le tube chaud et froid

de Deville on ne condense, sur le tube de cuivre traversé par un courant d'eau, que de la poussière de graphite, de la chaux et du calcium sans trace de carbure ; donc le carbure de calcium s'est décomposé en calcium qui distille avec facilité, et carbone qui reste en poudre comme résidu dans le creuset.

Le carbure de *lithium* se comporte d'une manière analogue ; si dans sa préparation même, avec un courant de 350 ampères et 60 volts, on chauffe pendant plus de 10 minutes, tout le lithium se dégage et il ne reste plus que du graphite au fond du tube de charbon dans lequel se fait l'expérience (Moissan). Les carbures de sodium, de baryum et de magnésium se conduisent de la même façon, la stabilité des carbures croissant des métaux alcalins aux alcalino-terreux.

En chauffant le carbure de *manganèse* comme celui de calcium, MM. Gin et Leleux ont observé un dégagement caractéristique de fumées rousses dues à l'oxydation des vapeurs de manganèse au contact de l'air ; comme le volume des poches qui se forme est plus considérable pour les carbures de calcium et de baryum que pour celui de manganèse, ils en concluent que la température de dissociation des premiers est moins élevée que celle du second ; toutes d'ailleurs sont inférieures au point de vaporisation du carbone.

Les carbures étant ainsi dissociables aux températures du four électrique, on comprend aisément que leur décomposition, en tant qu'elle émet de la vapeur de carbone, n'aura pas lieu dans une enceinte où la tension de cette vapeur dépasse leur tension de dissociation ; qu'elle sera possible si elle lui demeure inférieure, mais d'autant plus difficile que la pression de cette vapeur répandue dans l'enceinte se rapprochera davantage de la tension de dissociation. Par suite, les carbures seront plus stables et plus faciles à produire aux températures très hautes qui correspondent à une formation abondante de vapeurs de carbone, qu'aux températures inférieures ; c'est précisément ce que M. Moissan a reconnu avec les métaux très peu volatils tels que le molybdène, le tungstène, le vanadium, l'uranium.

— Il pourra donc s'établir, dans un métal, des équilibres

particuliers entre le carbone simplement dissous et celui qui s'y trouve à l'état de composé défini ; si le carbure est peu stable, ces phénomènes se produiront à des températures relativement basses, le *fer* nous en offre un exemple tout à fait remarquable.

MM. Troost et Hautefeuille ont établi que dans les fontes, l'union du fer et du carbone se fait avec absorption de chaleur, les combinaisons qui peuvent se produire sont donc très peu stables, et en effet, il suffit de modifier la vitesse de refroidissement d'un fer carburé pour en changer considérablement les propriétés.

On admet aujourd'hui que dans les fers carburés on peut distinguer trois états principaux du carbone :

1° Le *graphite* ; il ne se trouve guère que dans les fontes grises et les fontes truitées, et se produit quand le métal se solidifie ; la solubilité du carbone décroissant avec la température, celui-ci se sépare en paillettes cristallines quand le refroidissement n'est pas très rapide.

2° Le carbone de *recuit* ou carbone du *carbure normal* ; il se rencontre dans presque tous les fers carburés, et se distingue très nettement par la propriété qu'il possède de donner lieu à la formation de carbures d'hydrogène, quand on dissout le métal, surtout à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré ; avec cet acide très étendu et froid, on arrive au contraire à dissoudre le fer et à laisser le carbone à l'état de carbure de fer Fe^3C qui se dépose en petits grains irréguliers d'aspect argenté ou nacré ; ce carbure, la *cémentite,* possède une dureté sensiblement égale à celle du feldspath, ce qui permet de le mettre facilement en évidence par le polissage d'une coupe. Une des propriétés essentielles de ce composé est sa tendance à se dissocier, aux températures élevées, en fer et en graphite.

3° Le carbone de *trempe* ; il existe en quantités plus ou moins sensibles dans tous les fers carburés et domine dans l'acier trempé qui lui doit sa dureté ; la proportion, pour un même acier, en est d'autant plus grande qu'il a été refroidi plus vite. Il se distingue en ce que, lorsqu'on attaque le métal par les acides chlorhydrique ou

sulfurique très étendus et froids, il est transformé en carbures d'hydrogène très odorants et gazeux alors que le carbone du carbure normal reste inattaqué ; il paraît être à l'état de simple dissolution dans le fer et non combiné avec lui.

Ceci posé, des variations plus ou moins brusques de température ont pour effet de modifier, dans un fer carburé, l'équilibre qui existe entre le carbone de trempe et le carbone de recuit ; elles font varier les proportions respectives de ces deux matières, la quantité totale de carbone ne variant naturellement pas.

L'examen approfondi de divers aciers a amené M. Osmond à reconnaître que si l'on prend un acier trempé et qu'on élève progressivement sa température jusqu'au point critique α, (740°), la cémentite se décompose et émet autour d'elle une sorte d'atmosphère de carbone qui, sous la forme de carbone de trempe, pénètre graduellement le fer pur (*ferrite*) qui enveloppe les grains de cémentite. A température un peu plus élevée la cémentite a disparu, le carbone a pénétré plus loin dans la ferrite qui s'est réduite d'autant, et si la température continue à croître, les aires d'égale répartition du carbone finissent par s'étendre de manière à occuper toute la masse du métal, dans laquelle cet élément est dès lors tout entier à l'état de carbone de trempe. La décomposition de la cémentite se fait graduellement et lentement comme si elle était limitée par une sorte de tension du carbone de trempe, tension qui diminue à mesure qu'il pénètre plus loin dans la ferrite, à plus grande distance de la cémentite, jusqu'à ce que celle-ci soit entièrement décomposée. Un refroidissement brusque, une trempe, laisse ce carbone dissous dans le métal ou disséminé à l'état de division extrême ; il en résulte une structure presque homogène et amorphe comparable, jusqu'à un certain point, à celle d'une substance vitreuse, qui explique l'aigreur et la dureté des aciers trop trempés. Un recuit prolongé au-dessous du rouge sombre, permet au carbure de fer de se reformer et le métal se compose alors d'un mélange plus ou moins finement grenu de ses deux constituants, fer doux et carbure ; il est moins dur et plus plastique que l'acier trempé, et la formation incomplète du

carbure a lieu sous l'influence d'une trempe légère, de sorte que le métal contient alors à la fois du carbone de trempe et du carbone de recuit.

En définitive, le carbure de fer n'existe pas à haute température, il ne commence à se former que lorsque celle-ci descend au dessous du rouge cerise, et sa formation, qui exige un certain temps, puisque la trempe l'empêche de se produire, n'est complète qu'au voisinage du rouge sombre. Sans entrer plus avant dans la constitution des fers carburés et de leurs transformations que nous n'avons pas à examiner ici, nous voyons que le carbone qu'ils renferment peut être tout entier à l'état de composé défini, tout entier à l'état de carbone simplement dissous, ou bien à la fois sous ces deux formes, en proportions variables avec les conditions dans lesquelles seront effectués le recuit ou la trempe du métal.

— Ce qui a lieu avec le fer peut se produire de même avec d'autres corps, et, dans un culot d'un métal carburé quelconque, le carbone peut aussi être soit combiné tout entier, soit tout entier dissous, ou bien à la fois sous ces deux formes, l'équilibre entre les quantités de carbone combiné et de carbone dissous étant réglé par les conditions dans lesquelles s'est effectué le refroidissement de la masse métallique.

Quand un métal et le carbone ne sont capables de donner lieu qu'à des composés très instables, celui-ci pourra se trouver toujours à l'état de dissolution ; tel est le cas des métaux du platine qui à la température du four électrique, dissolvent aisément le carbone, mais qui l'abandonnent sous la forme de graphite en se solidifiant et ne forment pas de carbure.

M. Moissan, qui a examiné ces métaux, à ce point de vue, en se servant d'un courant de 300 ampères et 50 volts, a constaté que dans ces conditions le *platine* dissout à l'ébullition du carbone qui, lors du refroidissement, se dépose sous la forme de graphite. Dans les mêmes circonstances, le *rhodium* donne un culot malléable, se limant avec facilité et retenant 1,42 % de carbone ; chauffé avec

910 ampères et 50 volts il contient après refroidissement de nombreux cristaux de graphite qui le rendent facile à écraser sous le marteau; le carbone est alors inégalement réparti dans la masse qui, suivant les points, en contient de 5,72 à 7,38 %. A la chaleur d'un arc de 300 ampères sous 50 volts, l'*iridium* donne un culot fondu malléable et se limant bien, qui contient de 0,6 à 0,8 % de carbone ; il en retient de 1,07 à 1,19 tout en gardant ses qualités, quand il a été chauffé avec 950 ampères et 50 volts. Le *palladium* qui sous l'action du courant de 300 ampères et 50 volts ne retient que de 1,2 à 1,3 de carbone en conserve 2,39, à 2,45 quand, sous le même voltage, on fait usage d'un courant de 950 ampères.

Enfin quelques métaux ne dissolvent que des traces de carbone même à la haute température du four électrique ; L'*argent* à l'ébullition en dissout une petite quantité qui se sépare sous la forme de graphite par le refroidissement ; cette fonte d'argent a, comme celle de fer, la propriété curieuse d'augmenter de volume en passant de l'état solide à l'état liquide. L'*aluminium* se conduit comme l'argent ; le *cuivre* ne retient qu'une quantité extrêmement faible de carbone, mais elle suffit pour en modifier profondément la plasticité, car 2 millièmes rendent le métal jaune orange, malléable à froid, cassant à chaud. Le *bismuth*, l'*étain* et l'*or* ne dissolvent pas le carbone (Moissan).

CHAPITRE VIII. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES CORPS COMPOSÉS

Il est manifeste qu'il ne saurait s'agir ici d'examiner l'action des métaux sur tous les composés que l'on peut mettre en contact avec eux, une étude ainsi faite serait bien longue comparée à l'intérêt qu'elle présenterait ; nous la réduirons à ses traits essentiels, en nous attachant à passer en revue tous les cas importants de manière telle que l'étude d'un composé quelconque puisse toujours être ramenée à l'une de celles que nous aurons examinées, abstraction faite de questions de détails dont l'importance est tout à fait secondaire.

Nous considérerons successivement la manière dont se conduisent les métaux quand on les met en présence d'acides, de bases, ou de composés neutres.

PREMIÈRE SECTION. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES ACIDES

Hydracides

I. Acide sulfhydrique. — L'hydrogène sulfuré sec n'agit que difficilement sur les métaux à la température ordinaire, mais à chaud il se décompose en présence d'un grand nombre d'entre eux, la chaleur de formation des sulfures

étant en général plus grande que la sienne, de sorte que la réaction :

$$M + H^2S = MS + H^2 + [q - 4^{cal.},8]$$

est ordinairement exothermique, le sulfure d'argent et probablement ceux d'or et de platine, ayant seuls une chaleur de formation inférieure à $4^{cal.},8$; la réaction sera d'autant plus facile avec un métal que son sulfure sera plus exothermique.

Ainsi les métaux alcalins brûlent lorsqu'on les chauffe légèrement dans l'hydrogène sulfuré en se changeant en sulfures, et même en sulfhydrates de sulfures quand le gaz est en excès.

Le cuivre attaque lentement l'hydrogène sulfuré, à froid, en dégageant de l'hydrogène, et la réaction, déjà rapide à 100 degrés, est complète à 500°.

L'étain est sans action à la température ordinaire, mais dès 100°, il se recouvre d'une couche brune de sulfure ; à 220 degrés, et alors que l'hydrogène sulfuré n'est pas décomposé par la chaleur, la réaction est très nette, il se forme à la surface du métal fondu un voile cohérent, d'aspect métallique, qui la recouvre et le soustrait à l'action ultérieure du gaz ; à température plus élevée la transformation est très rapide.

Si l'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans un creuset contenant du zinc en ébullition, le vase se remplit de masses arborescentes blanc de neige formées de cristaux de wurtzite. Le cadmium chauffé progressivement dans un courant d'acide sulfhydrique fond d'abord sans réagir ; puis quand on approche du point d'ébullition du métal, la nacelle qui le renferme, et les régions du tube situées un peu en arrière se recouvrent tout à coup de magnifiques aiguilles jaunes de greenockite en primes hexagonaux. Dans les mêmes conditions et dès le rouge sombre, le fer se revêt de petits cristaux, sous une couche épaisse desquels il disparaît bientôt ; ils sont constitués par du sulfure sous la forme de lames hexagonales, douées d'un éclat métallique argentin et s'irisant à l'air. Le nickel se recouvre de la même manière d'un enduit jaune d'or, confusément cristallin de sulfure de nickel. Le chrome, à la plus haute température d'un four à

réverbère, se change en une masse métallique cristalline et friable du sulfure CrS. Le mercure décompose difficilement l'acide sulfhydrique vers 500°, la formation de son sulfure ne dégageant que $10^{cal},6$; quant à l'argent, c'est seulement vers cette même température qu'il commence à se sulfurer, mais comme alors le gaz acide est en dissociation, la formation du sulfure d'argent doit être attribuée, moins à l'action du métal sur l'acide sulfhydrique, qu'à une combinaison exothermique pure et simple qu'il contracte avec le soufre mis en liberté par la dissociation de l'hydrogène sulfuré sous l'action de la chaleur.

M. Berthelot ayant constaté que déjà, à 550 degrés, l'acide sulfhydrique est partiellement séparé en soufre et hydrogène libre, il en résulte que, toutes les fois qu'on opèrera au-dessus de 500°, on sera en réalité en présence d'une action complexe, le soufre pouvant agir directement sur le métal considéré. Comme, d'autre part, certains sulfures sont en voie de dissociation à la température des expériences, des réactions inverses seront possibles. Sans doute l'hydrogène n'aura aucune action réductrice propre sur les sulfures, bien plus exothermiques que l'hydrogène sulfuré, mais, toutes les fois que l'un d'eux éprouvera un commencement de dissociation, cet hydrogène pourra se combiner avec le soufre mis en liberté, cela même à une température à laquelle l'acide sulfhydrique est partiellement décomposé ; ce gaz étant entraîné au fur et à mesure de sa formation par le courant d'hydrogène, la tension de dissociation du sulfure ne pourra s'établir, et, l'équilibre n'étant pas possible dans ces conditions, la réduction par l'hydrogène deviendra complète. C'est ainsi que, vers 550°, le sulfure de mercure sec est décomposé par l'hydrogène en acide sulfhydrique et métal, quoique, à la même température, le mercure décompose l'hydrogène sulfuré ; les sulfures de cuivre, d'antimoine, d'étain, etc., subissent aussi une réduction analogue, mais d'autant plus difficile que la dissociation du composé métallique commence plus haut : ainsi, avec l'étain, on voit apparaître au rouge-cerise des traces d'hydrogène sulfuré, quoique le sulfure ne soit pas encore fondu, mais il émet alors des vapeurs reconnaissables

à leur teinte verte et déjà faiblement dissociées; la quantité d'hydrogène sulfuré formé augmente à mesure que la température s'élève tout en restant d'ailleurs toujours faible, car la stabilité de ce gaz diminue, elle aussi, à mesure qu'on chauffe davantage; cependant en prolongeant l'opération, on finit par transformer tout le sulfure en étain pur.

En somme, ici comme dans toutes les réactions inverses, il se produit, à une température donnée, un équilibre complexe : l'hydrogène sulfuré agit sur le métal pour donner un sulfure et de l'hydrogène, et ce gaz peut, à son tour, réagir sur le sulfure, soit qu'à la température de l'expérience la réaction :

$$M + H^2S = MS + H^2$$

soit devenue *thermiquement indifférente*, c'est-à-dire qu'elle ait lieu sans variation de chaleur, soit que le sulfure produit, étant dissociable, donne lieu à la formation de vapeur de soufre, capable de se combiner exothermiquement d'une façon directe avec l'hydrogène en contact avec lui; la rupture de l'équilibre, d'une façon ou d'une autre, peut alors faire prédominer l'une des deux réactions et la rendre presque totale. Si, par exemple, on fait passer au rouge un courant rapide d'hydrogène sur du sulfure de zinc, celui-ci éprouvant à cette température un commencement de dissociation, l'hydrogène se combinera, partiellement au moins, avec la vapeur de soufre; la tension de dissociation étant ainsi détruite une nouvelle quantité de sulfure se séparera en ses éléments, et comme l'hydrogène sulfuré formé et la vapeur de soufre, entraînés par le courant gazeux rapide, arriveront très vite dans des régions du tube où la température est trop basse pour que ces gaz réagissent sur la vapeur de zinc, le métal restera isolé. Mais un courant très lent d'hydrogène ne produira plus le même effet : les vapeurs d'hydrogène sulfuré et de soufre resteront longtemps en contact avec celles de zinc dans une région assez chaude pour qu'elles puissent agir l'une sur l'autre, et le sulfure métallique se reformera, non pas dans la nacelle, mais en les points du tube où ces vapeurs se seront rencontrées à une température à

laquelle le sulfure de zinc ne se dissocie pas. Si, au contraire, à la même température, on fait passer sur du zinc fondu un courant d'hydrogène sulfuré, il se produira du sulfure de zinc et de l'hydrogène qui sera entraîné par le courant gazeux dans lequel il est dilué, et le métal se changera en sulfure à peu près pur, sa tension de dissociation étant très petite dans ces circonstances.

On voit donc qu'à une même température, et suivant les conditions de l'expérience, on pourra, en raison des phénomènes de dissociation, observer ou bien la décomposition de l'hydrogène sulfuré par le métal, ou bien une réduction du sulfure par l'hydrogène, ou enfin la volatilisation apparente d'un sulfure qui, comme celui de zinc, n'est pas volatil dans les circonstances où l'on se place.

II. Acides sélenhydrique et tellurhydrique. — La différence entre les chaleurs de formation des sulfures, des séléniures et des tellurures est en général peu considérable, mais comme l'acide sélenhydrique et l'acide tellurhydrique sont endothermiques l'un et l'autre (— $25^{cal.},1$ et — $34^{cal.},9$), les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions :

$$M + H^2Se = MSe + H^2 + [q + 25,1]$$
$$M + H^2Te = MTe + H^2 + [q + 34,9]$$

sont toujours positives, par suite ces hydracides seront décomposés par les métaux et plus facilement que l'hydrogène sulfuré ; ainsi M. Berthelot a constaté que tandis, qu'à la température ordinaire, le mercure n'a pas d'action appréciable sur ce dernier gaz, il décompose l'acide sélenhydrique ; l'action est d'ailleurs assez lente pour qu'au bout de trois ans la réaction ne soit pas complète, sans doute à cause de l'imperfection du contact par suite de la formation d'une pellicule de séléniure de mercure.

Ici encore des actions inverses seront possibles à cause de la dissociation qu'éprouvent certaines séléniures et tellurures sous l'action de la chaleur. Au degré près, les choses se passent comme avec l'hydrogène sulfuré, mais la décomposition plus facile des gaz sélénié et telluré rendra, dans tous

les cas, la réduction du séléniure et du tellurure bien plus lente. Ce n'est qu'au rouge vif que le protoséléniure d'étain commence à donner un peu d'acide sélenhydrique dans un courant rapide d'hydrogène, et le tellurure d'étain qui ne se volatilise que très lentement au rouge blanc, ne donne pas d'acide tellurhydrique dans ces conditions. Au rouge vif seulement le tellurure de zinc est réduit par l'hydrogène.

III. Décomposition de ces hydracides dissous. — Les trois hydracides que nous venons de considérer se dissolvant dans l'eau avec dégagement de chaleur, ces corps dissous seront plus stables qu'à l'état gazeux, et les sulfures, séléniures et tellurures métalliques étant insolubles, la décomposition des hydracides dissous par un métal donné, sera plus difficile que celle des corps gazeux ; elle s'arrêtera d'ailleurs rapidement par suite de la formation d'un composé insoluble qui recouvre le métal.

Les choses se passeront d'une manière différente au contact de l'air dont l'oxygène décompose à froid nos hydracides, en mettant le métalloïde en liberté ; c'est ainsi que l'argent, qui, à la température ordinaire, n'a aucune action sur l'hydrogène sulfuré sec ou dissous, donne rapidement du sulfure quand on le plonge au contact de l'air dans une solution d'acide sulfhydrique; on a en effet tout d'abord:

$$H^2S_{dissous} + O = H^2O + S + 59^{cal.},5$$ (1)

puis : $$Ag^2 + S = Ag^2S + 3^{cal.},0$$

et par suite : $$H^2S_{dissous} + Ag^2 + O = Ag^2S + H^2O + 62^{cal.},5$$ (2)

réaction notablement exothermique. Il en sera de même avec les acides sélenhydrique et tellurhydrique, et avec les métaux autres que l'argent.

IV. Acide chlorhydrique. — Un atome de chlore en se combinant avec les métaux pour former des chlorures, dégage généralement plus de 22 calories, chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux, à partir de ses éléments ; c'est

(1) — : + 59,5 = 69,0 — 9,5.
(2) — : + 62,5 = 3,0 + 69,0 — 9,5.

cependant le contraire pour quelques corps, tels que l'or, le platine, le palladium, de sorte que la réaction :

$$M + n\,HCl = MCl^{n} + n\,H + (q - n.\ 22{,}0)$$

n'est endothermique que pour ces derniers, et en principe tous les autres métaux devront décomposer le gaz chlorhydrique avec plus ou moins de facilité. Il convient de noter toutefois que l'hydrogène et l'acide chlorhydrique gazeux ne sont pas au même état physique que le métal et son chlorure qui sont solides et que, par suite, pour rendre tout comparable, il faudrait ou bien ajouter à la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique la différence entre sa chaleur de solidification et celle de l'hydrogène, ce qui ramènerait tous les corps à l'état solide, ou bien, retrancher de la chaleur de formation du chlorure métallique, la différence qui existe entre la chaleur de vaporisation de ce chlorure et celle du métal, ce qui ramènerait tous les corps à l'état gazeux. Nous n'avons pas les données nécessaires pour effectuer ces calculs, mais d'après les analogies, l'une ou l'autre de ces différences entre quantités du même ordre, ne saurait être un nombre bien considérable ; elle n'atteint guère que 4 à 5 calories, et comme la chaleur de formation des chlorures en général dépasse notablement celle de l'acide chlorhydrique, les conclusions à tirer de l'équation précédente sont sensiblement les mêmes que si tous les corps qui y figurent se trouvaient sous le même état.

La décomposition est d'autant plus facile que la quantité de chaleur dégagée est plus considérable ; elle se fait à froid, ou sous l'influence d'une faible élévation de température avec les métaux alcalins et les alcalino-terreux. Le magnésium, légèrement chauffé, s'enflamme dans l'acide chlorhydrique ; l'aluminium, le fer, le zinc, le cadmium, le manganèse, l'étain, sont attaqués par ce gaz avant le rouge sombre ; le zirconium, le tungstène le sont au rouge ; le plomb, le cuivre le sont même à froid, mais alors l'action est extrêmement lente, et du reste, la présence du chlorure, quand il est peu volatil, vient entraver considérablement le contact du gaz avec le métal.

Un atome de chlore, en s'unissant au *mercure* dégage 31,3

calories pour faire du chlorure mercureux et 26,6 pour donner du chlorure mercurique ; ces réactions comparées à la formation de l'acide chlorhydrique sont peu exothermiques, aussi le mercure est il sans action sur cet acide à la température ordinaire ; mais si l'on chauffe dans un tube scellé un globule de mercure avec ce gaz pur et sec, on constate que l'action, qui n'a pas lieu au-dessous de 400 degrés, s'accomplit vers 550 à 600. Au bout de quelques heures, on obtient une faible quantité d'hydrogène avec des traces du chlorure le plus exothermique, Hg^2Cl^2 cristallisé, mais la réaction demeure très incomplète : les résultats sont bien plus nets, quand on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique et de vapeur de mercure dans un tube de porcelaine chauffé de 800 à 1000 degrés, il se produit alors une dose sensible d'hydrogène et un dépôt du chlorure Hg^2Cl^2 à l'extrémité froide du tube, alors que dans des conditions identiques l'acide chlorhydrique n'éprouve pas trace de dissociation. La réaction reste d'ailleurs encore très incomplète, et la majeure partie du gaz acide demeure inattaquée même en présence de vapeur de mercure en excès. On s'en rend compte en remarquant qu'à la température de l'expérience, le chlorure Hg^2Cl^2 se dissocie partiellement en mercure et en chlore, ce qui rend possible et même inévitable, la régénération d'acide chlorhydrique au moyen de l'hydrogène et du chlore qui se trouvent mis en présence ; on s'assure qu'il en est bien ainsi en chauffant en tube scellé un mélange d'hydrogène et de chlorure mercureux Hg^2Cl^2 qui, dès 340°, donne des indices de décomposition. On comprend qu'il suffirait d'éliminer à mesure les produits qui se forment, ou de faire intervenir un excès sans cesse renouvelé de l'un des composants pour que les équilibres de dissociation ne puissent s'établir et pour que la réaction devienne totale dans un sens ou dans l'autre. Ainsi donc, d'une part, le mercure décompose l'acide chlorhydrique, en donnant de l'hydrogène et du chlorure mercureux Hg^2Cl^2 avec dégagement de chaleur en raison des nombres indiqués plus haut, d'autre part le chlorure étant partiellement dissocié par la chaleur, une partie de son chlore devenu libre pourra réagir sur l'hydro-

gène libre et régénérer de l'acide chlorhydrique toujours avec dégagement de chaleur; on voit clairement ici quels rôles distincts jouent d'un côté les énergies chimiques développées par la réaction des corps mis en présence, de l'autre l'énergie étrangère développée par l'échauffement.

L'acide chlorhydrique est également sans action à froid sur l'*argent* dont la chloruration dégage seulement 29 calories, mais entre 500 et 750 degrés ces deux corps réagissent avec formation d'hydrogène et d'un vernis de chlorure d'argent qui recouvre la surface du métal. Dès 1833, Boussingault avait constaté cette action, mais au rouge vif, c'est-à-dire dans des conditions où la dissociation de l'acide chlorhydrique est appréciable et où l'attaque du métal peut être attribuée au chlore libre qui provient de cette dissociation. La réaction est d'ailleurs limitée, tant à cause de la formation du vernis protecteur, qu'en raison de la réaction inverse ; le chlorure d'argent sec est en effet réduit partiellement par une quantité limitée d'hydrogène dans les mêmes conditions expérimentales, et totalement si l'on opère dans un courant de ce gaz. Ici encore, il y a un phénomène de dissociation analogue à celui que nous avons rencontré avec le chlorure mercureux, dissociation donnant lieu à du sous-chlorure Ag^2Cl, ainsi qu'à du chlore, et, si l'on chauffe de l'argent et du gaz chlorhydrique dans un tube scellé, il s'établit, à la température de l'expérience, un équilibre particulier entre le métal, l'acide chlorhydrique, l'hydrogène, le chlorure d'argent et les produits de sa dissociation, de sorte que la décomposition de notre acide par l'argent ne deviendra jamais complète.

L'*or*, le *palladium*, le *platine* ne décomposent pas l'acide chlorhydrique vers 300 degrés, faits qui s'expliquent par la petitesse de la chaleur de formation de leurs chlorures ; à température plus élevée, la dissociation de l'acide chlorhydrique commence, mais le chlore qui résulte de cette décomposition partielle ne peut transformer les métaux en chlorures, ceux-ci étant, à cette température, décomposés par la chaleur.

V. Acide bromhydrique. — Les métaux le décomposent plus aisément que l'acide chlorhydrique. En effet, la chaleur de

formation d'un bromure métallique l'emporte en général sur celle de l'acide bromhydrique, quand on considère la même quantité de brome entrant en combinaison, et, de plus, si on compare les actions exercées par les deux hydracides sur un même métal, on trouve que, pour l'un quelconque de ces corps, on a :

$$M\,Br - H\,Br > M\,Cl - H\,Cl.$$

Il résulte de là que les métaux alcalins et alcalino-terreux, le magnésium, le zinc, le fer, décomposent le gaz bromhydrique à froid en dégageant de l'hydrogène ; le mercure lui-même est attaqué à la température ordinaire et l'acide détruit en totalité, quoique lentement (Br gazeux, en se combinant à H, dégage $12^{cal.},3$; en s'unissant au mercure, il en dégage 28,2 pour faire du bromure mercureux et 24,0 pour faire du bromure mercurique) ; il suffit de cinquante heures de chauffe à 500 degrés pour que sa décomposition soit complète. Il en est de même avec l'argent, dont la bromuration dégage 27,1 calories, et le bromure d'argent, à 550 degrés, ne sera que très incomplètement attaqué par l'hydrogène. L'or, le platine et le palladium n'éprouveront aucune action de la part de l'acide bromhydrique.

VI. Acide iodhydrique. – Son action sur les métaux sera plus vive encore que celle de l'acide bromhydrique, car, si l'on compare les réactions exercées par un métal quelconque sur les deux hydracides, on trouve qu'au point de vue thermique on a :

$$MI - HI > M\,Br - H\,Br.$$

d'où l'on conclut que les métaux facilement attaqués par l'acide bromhydrique le seront encore, mais plus aisément, par le gaz iodhydrique. Le plomb, le cuivre, l'argent, qui sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique seront aisément transformés en iodures par le gaz iodhydrique; mais l'iodure d'argent chauffé à 550 degrés en tube scellé, avec de l'hydrogène, n'éprouve de sa part qu'une réduction presque insensible. Quant au mercure, il agit immédiatement à froid sur l'acide iodhydrique, et si rapidement qu'il ne peut être

employé pour recueillir ce gaz ; on ne saurait être surpris de ce résultat si l'on considère qu'un atome de vapeur d'iode, en s'unissant à l'hydrogène, dégage + 0,4 calories, tandis que les chaleurs de formation des iodures mercureux et mercurique sont respectivement égales, la première à $21^{cal},1$, la seconde à $19^{cal},4$ ou $17^{cal},9$, suivant qu'il s'agit de l'aspect rouge ou de l'aspect jaune de cet iodure.

VII. Acide fluorhydrique. — L'action de ce corps sur les métaux est tout à fait comparable à celle de l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions. Elle est très vive avec les alcalins qui donnent des fluorures très exothermiques : le sodium légèrement chauffé dans l'acide gazeux s'y enflamme en dégageant de l'hydrogène, on a en effet :

$$Na_{sol.} + HFl_{gaz} = NaFl_{sol.} + H + 69^{cal},6$$ (1)

Le zinc et le cadmium n'agissent qu'au voisinage de leur point de volatilisation et donnent avec un dégagement d'hydrogène, un mélange de fluorure et de vapeurs du métal ; le fer ne décompose le gaz fluorhydrique qu'au dessus du rouge en donnant du fluorure ferreux, qui fond à cette température ; le chrome n'est attaqué qu'au rouge vif ; l'argent, l'or, le platine donnant des fluorures moins exothermiques que l'acide fluorhydrique, n'éprouvent aucune action de sa part.

Il arrive le plus ordinairement du reste que la réaction est arrêtée très vite par le dépôt sur le métal d'une couche de fluorure très peu volatil ; c'est ce qui arrive avec le plomb que le gaz acide attaque à la température ordinaire, mais qui se recouvre immédiatement d'un enduit blanc de fluorure qui supprime le contact ; le fluorure ferreux ne se volatilise que vers 1100 degrés, et il en est ainsi avec un grand nombre de fluorures métalliques (C. Poulenc).

VIII. Acide cyanhydrique. — Ce gaz est constitué, à partir de ses éléments cyanogène et hydrogène, avec le faible dégagement de $6^{cal},4$; il sera donc facilement décomposé par

(1) — : + 69,6 = 108,1 — 38,5

les métaux, mais il se détruira aisément lui-même sous l'action de la chaleur et l'on se retrouvera en présence du métal et du cyanogène (p. 283). L'action directe de l'acide cyanhydrique sur les métaux a d'ailleurs été peu étudiée ; les alcalins chauffés à son contact donnent de l'hydrogène avec un cyanure ; l'argent dont le cyanure est formé avec dégagement de 3 calories seulement, n'agira pas sur lui.

IX. Action de ces hydracides en présence de l'eau. — Les hydracides considérés sont tous solubles dans l'eau et susceptibles de former avec elle des hydrates, il en est de même de beaucoup des sels binaires qui peuvent se produire dans ces circonstances; nous devrons donc, en examinant l'action des métaux sur les hydracides dissous faire entrer en ligne de compte les chaleurs de dissolution et d'hydratation des différents corps qui se trouvent en présence.

Acide chlorhydrique. — Quand cet acide est dissous à la température ordinaire dans une quantité d'eau suffisante, pour former un hydrate stable et tel que cet acide n'offre plus de tension sensible, la somme des chaleurs de formation de l'acide et de son hydrate dissous est égale à $39^{cal},4$ valeur surpassée par la formation des chlorures dissous des métaux alcalins, alcalino-terreux, du fer, du zinc, du cadmium; le plomb et l'étain sont à la limite, l'argent, le cuivre, le mercure donnent des valeurs bien moindres. Mais si la quantité d'eau est petite ou la température plus élevée, la liqueur pourra renfermer de l'acide anhydre intervenant avec sa chaleur de formation propre, c'est-à-dire en dégageant $39,4 - 22 = 17^{cal},4$ de plus qu'à l'état dissous ; on comprend que dans ces conditions le cuivre et le plomb soient attaqués par l'acide chlorhydrique concentré. Avec le plomb, nous aurons :

$$Pb + 2HCl_{\text{étendu}} = PbCl^2{}_{\text{dissous}} + H^2 - 0^{cal.},9 \text{ [1]}$$

cette réaction absorbe $-0,9^{cal}$, mais il suffira que la dissolution d'acide chlorhydrique ne soit pas extrêmement étendue pour qu'on puisse observer un dégagement d'hydrogène quoi

(1) — : — 0,9 = 77,9 — 2.39 4.

qu'il soit fortement entravé par par la solubilité très faible du chlorure de plomb ; on la réalisera très nettement avec une liqueur assez concentrée pour renfermer une certaine dose d'acide anhydre.

C'est aussi de la même façon que le cuivre peut décomposer une solution d'acide chlorhydrique ; on a en effet :

$$Cu^2 + 2\,HCl_{dissous} = Cu^2\,Cl^2 + H^2 - 8^{cal.},0 \text{ (1)}$$

Ici la réaction est endothermique, aussi l'acide étendu est-il sans action sur le métal, mais avec de l'acide concentré renfermant un hydrate dissociable donnant lieu à la formation d'acide anhydre, on aura :

$$Cu^2 + 2\,HCl_{anhydre} = Cu\,Cl^2 + H^2 + [70,8 - 2.22,0]$$

qui dégage 26,8 calories.

L'argent lui-même est lentement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré ; on le constate en laissant de la poudre d'argent en contact à froid avec l'acide, puis au bout de quelque temps, étendant d'eau la liqueur, qui donne un trouble de chlorure d'argent.

Ainsi, l'acide chlorhydrique suffisamment étendu pour ne donner que des hydrates stables, n'attaquera les métaux qu'autant que la chaleur de formation du chlorure dissous rapportée à un atome de chlore, l'emporte sur 39,4 calories. S'il en est autrement, l'attaque ne peut avoir lieu que si la dissolution renferme des hydrates dissociables, autrement dit de l'acide chlorhydrique anhydre (*Méc. Chim.*, II, 530).

Acide bromhydrique. — Il se comporte tout à fait comme l'acide chlorhydrique et agira de façon différente suivant qu'il contiendra ou non des hydrates dissociés. Concentré il attaque le cuivre avec facilité et dissout l'argent avec dégagement d'hydrogène.

Acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique concentré se comportera comme le gaz anhydre, toujours pour la même raison, avec cette différence cependant qu'on devra faire

(1) — : — 8,0 = 70,8 — 2.39,4.

intervenir dans la réaction, la chaleur de formation de l'iodure dissous et non celle de l'iodure anhydre, ce qui du reste ne peut changer le signe de la quantité de chaleur mise en jeu. Il n'en sera pas de même de la solution étendue qui interviendra avec la chaleur de formation de l'hydrate, de sorte qu'on aura :

$$M + 2\,HI_{dissous} = MI^2{}_{dissous} + 2\,H + [q - 2.13^{cal.},2]$$

q étant la chaleur de formation de l'iodure MI^2 à partir de l'iode solide. Les métaux qui décomposent l'eau à froid, fer, zinc, aluminium, etc., seront très facilement dissous, avec dégagement d'hydrogène, même par une solution très étendue d'acide iodhydrique ; le cuivre est vivement attaqué par une solution concentrée ; le plomb est transformé en paillettes hexagonales d'iodure avec dégagement d'hydrogène ; le mercure est immédiatement attaqué par une solution concentrée, et il en est de même de l'argent :

$$Ag + HI_{dissous} = AgI_{sol.} + H + 1^{cal.},0$$ [1]

Avec ce dernier le dégagement d'hydrogène devient immédiat et abondant si l'on a recours à une solution concentrée qui renferme de l'hydracide anhydre dont l'excès d'énergie concourt à favoriser la réaction. La chaleur dégagée est en outre accrue par ce fait que l'argent en se dissolvant dans l'acide iodhydrique concentré peut, comme le plomb, le mercure, etc., donner lieu à la formation d'un iodhydrate d'iodure stable et dont la formation, à partir de l'iodure et de l'acide iodhydrique, dégage un certain nombre de calories (21,6 pour l'argent, 5,6 pour le mercure, 23,3 pour le plomb) ; au contact d'un excès de métal, l'iodhydrate se décompose et l'iodure se sépare seul.

Acide fluorhydrique. — Il dégage en se dissolvant dans l'eau $11^{cal.},8$ pour donner une dissolution étendue ; d'autre part la dissolution des fluorures solubles se fait avec une variation de chaleur assez faible ; l'action de l'acide fluorhydrique étendue sur les métaux sera donc à peu près la même que

(1) — : 1,0 = 14,2 — 13,2.

celle de l'acide anhydre; elle laissera encore inattaqués le platine, l'or et l'argent.

Acide cyanhydrique. — Cet acide dégage + 6,1^{cal} en se dissolvant dans l'eau; il sera donc plus difficilement décomposé par les métaux, que lorsqu'il est à l'état de gaz, la plupart des cyanures étant insolubles; l'étude de l'action de cet acide sur les métaux n'a d'ailleurs pas été faite jusqu'ici.

— Il est à remarquer d'une façon générale, que lorsque l'action d'un métal sur un hydracide dissous donne lieu à la formation de corps insolubles, elle ne répond à un dégagement de chaleur défini à l'avance, par la connaissance du résultat final, que si elle donne des produits bien cristallisés tels que le chlorure, le bromure, l'iodure de plomb. Si les sels insolubles sont amorphes, ils passent souvent à partir du premier moment de leur apparition, par des états successifs de polymérisation qui se succèdent avec des dégagements de chaleur plus ou moins intenses; ainsi l'iodure d'argent précipité, à son état initial, diffère de son état final par environ 5 calories; or, c'est l'état initial qui détermine la précipitation, tandis que le travail de la redissolution correspond à l'état final; les deux phénomènes ne sont donc pas exactement réciproques.

La formation de produits insolubles qui se déposent à la surface du métal attaqué, en contractant avec lui une adhérence plus ou moins grande, entrave considérablement les réactions qu'elle ralentit toujours et que parfois elle arrête d'une façon complète; ce phénomène ne saurait modifier la valeur thermique et par conséquent le sens de la réaction, il s'agit là seulement d'une simple action mécanique qui vient empêcher plus ou moins le contact des deux corps susceptibles de réagir l'un sur l'autre.

Acides oxygénés.

Les acides oxygénés agissent souvent de la même manière que les hydracides, c'est-à-dire en dégageant de l'hydrogène et formant les sels correspondants; quand les métaux consi-

dérés décomposent l'eau pure, ils le font encore avec le concours d'un acide, c'est-à-dire qu'ils seront attaqués par les acides étendus, et en effet, la chaleur dégagée dans l'action du métal sur l'eau, sera augmentée de la chaleur de combinaison de l'acide avec l'oxyde formé.

Lorsqu'un métal ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, que sa chaleur d'oxydation est moindre que 60 à 61 calories (c'est-à-dire 69 diminué des 8 à 9 calories qui correspondraient à la solidification de l'hydrogène, rendu ainsi comparable aux métaux), il peut arriver que la chaleur mise en jeu par l'union de la base et de l'acide, apporte la dose d'énergie complémentaire indispensable pour arriver à la décomposition de l'eau; alors le métal sans action sur l'eau pure, la décomposera en présence de certains acides étendus ; tel est le cas du cadmium pour lequel on a :

$$Cd + H^2O = Cd\,O + H^2 - 2^{cal.},7 \quad ^{(1)}$$

réaction endothermique; mais si l'on fait intervenir, par exemple, l'acide sulfurique qui donne :

$$Cd\,O + SO^3{}_{dissous} = SO^4\,Cd_{\,dissous} + 23^{cal.},8$$

la réaction :

$$Cd + H^2O + SO^3{}_{dissous} = SO^4\,Cd_{dissous} + H^2 + 21^{cal.},1 \quad ^{(2)}$$

sera exothermique et possible à froid ; le degré de concentration de l'acide employé joue d'ailleurs un rôle important dans ce phénomène et ceux qui lui sont analogues, en modifiant la quantité de chaleur mise en jeu dans la réaction.

Pas plus ici, que dans le cas des hydracides, la pression de l'hydrogène dégagé ne joue aucun rôle, elle ne saurait arrêter une réaction non limitée par la réaction inverse, c'est-à-dire en dehors des conditions d'équilibre et de dissociation ; quand par exemple on attaque du zinc avec de l'acide sulfurique étendu en vase fermé, certaines complications secondaires peuvent ralentir le dégagement gazeux. Lorsque la liqueur est saturée au contact du zinc, l'attaque peut cesser jusqu'à ce que les mouvements du liquide ou la diffusion aient amené sur le

(1) — : — 2,7 = 66,3 — 69,0.
(2) — : 21,1 = 23,8 — 2,7.

même point une nouvelle quantité d'acide ; or, la diffusion est lente et les mouvements du liquide, déjà entravés dans des tubes étroits capables de résister à de grandes pressions, sont d'autant plus limités que le nombre et le volume des bulles gazeuses diminuent davantage ; d'autre part le volume des bulles diminue à mesure que la pression augmente ; enfin l'hydrogène tend aussi à former à la surface du zinc une couche superficielle adhérente, comme il résulte des études relatives à l'électrolyse et à la polarisation des électrodes. En un mot la pression ne saurait arrêter le dégagement de l'hydrogène ; celui-ci pour des causes secondaires peut être considérablement ralenti, mais au bout d'un temps suffisant, l'expérience se termine d'une façon invariable par la dissolution complète du métal ou par l'explosion des tubes, si l'on opère en présence d'acide en excès et d'eau en quantité suffisante pour dissoudre tout le sulfate de zinc qui se forme [1].

Il peut arriver, comme on vient de le dire, que, dès les premiers instants de la réaction, l'hydrogène, et d'une façon générale le gaz qui se dégage, forme à la surface du métal une couche adhérente, continue, qui le préserve de tout contact avec le liquide et le fait paraître inattaquable dans des conditions où les données thermiques établissent que la réaction est notablement exothermique. Le fait se passe notamment avec le zinc bien pur ou avec le cadmium qui, plongés dans de l'acide sulfurique étendu, ne donnent aucun dégagement de gaz ; et, en effet, si l'on fait le vide au-dessus de la liqueur, des bulles gazeuses se dégagent en abondance et une vive action se manifeste, mais si l'on vient à laisser rentrer l'air dans le vase, les bulles adhérentes au métal s'aplatissent, sa surface prend un aspect mat dû à la couche d'hydrogène qui le recouvre et l'action chimique cesse d'avoir lieu. On peut encore démontrer la présence d'une couche protectrice

(1) — MM. Tamman et Nernst admettent cependant que l'action entre le zinc et l'acide sulfurique étendu est arrêtée, quand la pression de l'hydrogène atteint une valeur mesurable ; il s'établirait un équilibre tel, que si la pression de l'hydrogène augmente du zinc se précipite, que si au contraire elle diminue du zinc se redissout, en même temps qu'une quantité correspondante d'acide disparait, pour faire du sulfate de zinc. D'après ces savants, ce ne serait pas la simple pression du gaz qui agirait, mais une concentration déterminée de l'hydrogène dissous dans la solution.

d'hydrogène à la surface métallique inattaquée en dirigeant, dans le vase où l'on opère, un courant d'un gaz inerte tel que l'acide carbonique. Celui-ci balaie la surface des lames, entraîne, mécaniquement ou par diffusion, une partie du gaz qui y adhère, et si on le recueille sur une lessive alcaline qui absorbe le gaz auxiliaire, on obtient de l'hydrogène tant que le courant d'acide carbonique continue de passer.

J'ai montré que la contradiction existant entre la propriété qu'a l'aluminium d'être inattaquable par l'acide sulfurique étendu, et la chaleur de formation du sulfate, à partir de cet acide et du métal, n'est qu'apparente et tient, elle aussi, à la formation à la surface des lames, d'une couche d'hydrogène qui supprime, dès les premiers instants, le contact avec le liquide ou le rend tout au moins très difficile. Une lame d'aluminium placée dans une liqueur renfermant 2,5 d'anhydride sulfurique pour 100 d'eau, paraît en effet, au premier abord, absolument inattaquée, mais au bout de quelques jours la surface se modifie, son poli disparaît peu à peu, pour être remplacé par un grain mat très fin et en même temps quelques petites bulles de gaz se détachent des arêtes vives ; à mesure que la surface devient plus rugueuse, des bulles se dégagent de tous ses points et le métal se dissout lentement, mais d'une façon telle qu'une feuille d'aluminium battu disparaît en quelques heures. Si l'on opère dans le vide, l'air condensé contre la lame se dégage tout d'abord et, quand la tension est réduite à quelques millimètres, de fines bulles d'hydrogène s'échappent de tous les points de la surface ; la lame perd son poli et son éclat, devient mate et blanche, l'hydrogène y adhère d'autant moins que les inégalités de la surface sont plus nombreuses, et le dégagement de ce gaz continue de se faire lentement, lors même qu'on a rétabli la pression atmosphérique au-dessus du liquide. Avec l'aluminium, comme d'ailleurs avec le zinc et le cadmium, tout ce qui concourt à rompre la continuité de la couche d'hydrogène, rend plus parfaite l'attaque du métal ; c'est ainsi que l'addition à la liqueur sulfurique dans laquelle plonge l'aluminium, d'une trace d'un des chlorures de platine, d'or, de cuivre ou de mercure, détermine, au bout d'un instant, un dégagement

rapide d'hydrogène ; ces chlorures, moins exothermiques que celui d'aluminium, sont réduits par lui, et les métaux précipités hérissent la surface de l'aluminium, du zinc ou du cadmium, de petites aspérités qui ne permettent pas à l'hydrogène de former une couche continue sur cette surface, de sorte que le contact avec le liquide n'étant pas entravé, la dissolution du métal se fait régulièrement.

On peut attribuer la *passivité* du fer à un phénomène du même ordre, à la présence d'une couche continue de bioxyde d'azote qui adhère fortement à la surface du métal. M. Varenne a constaté en effet qu'en immergeant une lame de fer dans de l'acide azotique à 42° Baumé en observe un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote, la surface polie du métal est obscurcie par des bulles de gaz qui s'y attachent, puis après quelques secondes, elle devient tout à fait brillante, le dégagement s'arrête, et la passivité est déterminée ; elle cesse quand on place le fer passif dans le vide. On peut d'ailleurs la provoquer directement par un séjour prolongé du fer dans du bioxyde d'azote pur sous une pression considérable. Ces expériences établissent que le fer peut se trouver revêtu d'une couche gazeuse qui le protège contre l'action du liquide environnant ; nous verrons du reste (p. 360) que sa passivité tient à un ensemble de plusieurs causes.

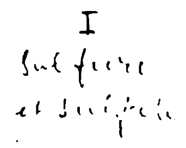
J'ai observé, de mon côté, la passivité de l'aluminium dans l'acide azotique dilué ; là encore elle est due à l'action mécanique d'une couche de gaz interposée entre le liquide et le métal. Une solution étendue d'acide nitrique se comporte vis-à-vis une lame d'aluminium tout à fait comme une solution d'acide sulfurique ; quelques bulles de gaz se dégagent, la surface de la lame se dépolit, et le métal se dissout lentement de façon telle, qu'une feuille d'aluminium battu disparaît au bout de quelques heures. Dans le vide, la réaction est plus rapide ; il se produit un mélange d'azote et de bioxyde d'azote dans lequel le premier de ces gaz domine de beaucoup et en même temps il se forme de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur. On peut d'ailleurs, comme avec l'acide sulfurique, empêcher la formation d'une couche gazeuse continue à la surface de la lame en introduisant dans la liqueur quel-

ques gouttes de solution de chlorure d'or ou de platine dont les métaux, précipités par l'aluminium, agissent comme nous l'avons expliqué à propos de l'acide sulfurique.

On voit bien par ces exemples qu'un métal attaquable en réalité par un acide, peut sembler être tout à fait sans action sur lui lorsqu'un gaz, produit de la réaction possible, vient dès les premiers instants de cette réaction, le recouvrir d'une couche continue imperméable au liquide; cette sorte d'enduit constitue un obstacle agissant mécaniquement, comme le ferait une cloison quelconque qui, interposée entre le solide et le liquide acide, supprimerait d'une façon plus ou moins parfaite le contact entre ces deux corps.

— Les acides oxygénés peuvent agir sur les métaux d'une seconde façon toute différente de celle des hydracides ; il n'y a plus alors substitution simple du métal à l'hydrogène pour former le sel correspondant, mais ils se décomposent au contact des métaux qu'ils oxydent en fournissant d'autre part des produits de leur propre réduction ; ainsi font l'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, l'acide sulfureux dans certaines circonstances, etc. ; la discussion de ce qui se passe dans chaque cas est parfois assez minutieuse, nous examinerons successivement ceux qui ayant été le mieux étudiés, présentent le plus grand intérêt.

I. Acide sulfureux. — **Acide anhydre.** — Le gaz acide sulfureux est facilement décomposé par un grand nombre de métaux.



1° Tantôt il se forme un sulfure et un sulfate; c'est ce que font les métaux alcalins qui brûlent avec éclat en donnant un sulfate et un polysulfure lequel se décompose, au moins en partie, sous l'action de la chaleur produite par la réaction elle-même ; le magnésium légèrement chauffé dans l'acide sulfureux y brûle avec une flamme éblouissante en donnant un mélange de sulfure, de sulfate et même d'un peu de sulfite ; le fer, le zinc, dans les mêmes conditions, donnent lieu à la même réaction, mais sans émission de lumière :

$$2\,Zn + 2SO^2 = ZnS + SO^4Zn + 134^{cal.},0$$ [1]

(1) — : 134,0 = 43,0 + 229,6 — 2.69,3.

le cadmium, le cuivre, l'argent, se comportent de même; chauffés dans l'acide sulfureux, ils noircissent à la surface en se recouvrant d'une couche de sulfure qui les protège contre l'action ultérieure du gaz acide :

$$2\,Ag + 2SO^2 = Ag^2S + SO^4Ag^2 + 31{,}5^{cal.}\ (1)$$
$$3\,Cu + 2SO^2 = Cu^2S + SO^4Cu + 63{,}4^{cal.}\ (2)$$

Avec l'aluminium, le nickel, le cobalt, l'action est analogue.

2° Il peut arriver que le métal donne un oxyde qui ne forme pas de sulfate dans ces conditions; le produit de la réaction est alors un mélange de sulfure et d'oxyde; on a, par exemple, avec l'antimoine :

$$6\,Sb + 3\,SO^2 = Sb^2S^3 + 2\,Sb^2O^3 + 160{,}3^{cal.}\ (3)$$

de même l'étain à température peu élevée réduit l'acide sulfureux avec incandescence en donnant du bioxyde et du bisulfure d'étain.

3° On peut n'obtenir qu'un sulfure avec de l'anhydride sulfurique lorsque l'oxyde du métal considéré est facilement décomposable par la chaleur; c'est ce qui arrive avec le palladium : il n'agit pas à froid, mais, quand on le chauffe dans un courant de gaz sulfureux, il se produit des fumées blanches d'anhydride sulfurique et le métal prend une couleur foncée en se recouvrant de sulfure palladeux :

$$Pd + 3\,SO^2 = Pd\,S + 2\,SO^3 + q - 0{,}3^{cal.}\ (4)$$

réaction exothermique, quelle que soit la chaleur de formation q, du sulfure de palladium, certainement supérieure à 0,3 calories. Le platine se comporte comme le palladium. Avec l'or, il y a formation d'anhydride sulfurique, qui se charge de soufre en donnant une liqueur bleuâtre; il s'est vraisemblablement formé du sulfure d'or, presque au même instant décomposé en donnant du soufre et laissant le métal en apparence inaltéré.

4° Quelques métaux, enfin, tels que le mercure et le bismuth, sont sans action, même à chaud, sur le gaz acide sulfureux.

(1) — : 31,5 = 3,0 + 167,1 — 2.69,3.
(2) — : 63,4 = 20,3 + 181,7 — 2.69,3.
(3) — : 160,3 = 34,4 + 2.166,9 — 3.69,3.
(4) — : q — 0,3 = q + 2.103,8 — 3.69,3.

Acide dissous. — L'acide sulfureux dissous donne lieu à des réactions plus complexes ; il peut ne se produire qu'un dégagement d'hydrogène, d'autant plus rapide que l'acide est plus concentré, avec formation d'un sulfite ; c'est ce qu'on observe avec le *magnésium* et c'est le cas le plus simple ; mais, en général, on a des produits beaucoup plus nombreux. Le *zinc*, par exemple, agit énergiquement à froid sur une solution d'acide sulfureux en donnant de l'acide hydrosulfureux ; à chaud, on a très rapidement formation d'un mélange de sulfate, de trithionate et de sulfure de zinc, qui trouble la liqueur. Le *cadmium*, quoique plus difficilement attaquable, donne à froid des traces d'hydrosulfite et à chaud un précipité jaune de sulfure de cadmium, mêlé de soufre. Même à froid, le *fer* attaque lentement l'acide sulfureux dissous en se recouvrant d'une couche noire de sulfure, entourée d'une gaine de soufre et à chaud, la réaction est bien plus vive ; l'acide en excès peut même dissoudre en partie le sulfure formé et donner de l'hydrogène sulfuré, qui, au sein de la liqueur chargée d'acide sulfureux, donne lieu à un dépôt de soufre. Au contact d'une solution d'acide sulfureux, le *nickel* se recouvre d'une couche noire de sulfure et donne des sels verts solubles ; sur le *thallium* il se dépose presque immédiatement une couche brune, devenant rapidement noire, de sulfure de ce métal ; à chaud, l'*étain* se comporte de même, le *cuivre* se change peu à peu à froid en sulfure noir ; le *plomb*, l'*argent*, brunissent lentement et faiblement, par suite de la formation d'une trace de sulfure ; quant au *mercure* il demeure complètement inaltéré dans une dissolution d'acide sulfureux.

On voit, en résumé, qu'en agissant sur une telle solution, les métaux ne donnent que de l'hydrogène et un sulfite, ou bien alors des réactions complexes desquelles résultent toujours un sulfure, et, si l'on opère à froid, des produits plus altérables tels que l'acide hydrosulfureux, et les acides de la série thionique.

L'acide sulfureux se comporte donc rarement comme les hydracides qui échangent simplement de l'hydrogène contre un métal ; il se conduit le plus souvent comme un oxydant, susceptible de subir une réduction plus ou moins avancée.

II. Acide sulfurique. — J'ai étudié en détails, en 1899, l'action de cet acide sur les métaux; elle offre un remarquable exemple des réactions diverses, parfois complexes, auxquelles peut donner lieu, dans des circonstances quelconques, le contact d'un métal avec un acide oxygéné. Les phénomènes qui se produisent, varient avec la température à laquelle on opère et le degré de concentration de l'acide employé, cependant dans tous les cas, deux réactions fondamentales sont seules possibles, l'une qui peut donner de l'acide sulfureux, l'autre de laquelle résulte un dégagement d'hydrogène.

Suivant qu'on opère avec de l'acide monohydraté, ou avec un liquide très étendu, la formation de l'acide sulfureux peut être exprimée par l'une ou par l'autre des deux formules suivantes :

$$A\begin{cases} 4(SO^4H^2)_{liq.} + M = SO^2_{gaz} + SO^3MO_{sol.} + 2(SO^4H^2 + H^2O)_{liq.} + q - 164^{cal.},5 \text{ (1)} \\ 2(SO^4H^2)_{diss.} + M = SO^2_{diss.} + SO^3MO_{diss.} + 2H^2O + q_1 - 204^{cal.},6 \text{ (2)} \end{cases}$$

en admettant au premier cas, pour fixer les idées, que l'eau formée se combine entièrement à de l'acide monohydraté pour former le second hydrate $SO^3, 2H^2O$, la réaction :

$$SO^4H^2_{liquide} + H^2O_{liquide} = SO^4H^2 + H^2O = SO^3, 2H^2O_{liquide}$$

dégageant 6,3 calories, q et q_1 étant les chaleurs de formation à partir des éléments, du sulfate solide et du même sel dissous. Dans les mêmes conditions, la formation de l'hydrogène est représentée par l'une des deux équations :

$$B\begin{cases} SO^4H^2_{liquide} + M = SO^3, MO_{solide} + H^2 + [q - 192^{cal.},2] \\ SO^4H^2_{dissous} + M = SO^3, MO_{dissous} + H^2 + [q_1 - 210^{cal.},1] \end{cases}$$

Il est manifeste que lorsqu'on se servira d'un acide à un degré quelconque de concentration, les variations de chaleur seront comprises entre les nombres limites qui correspondent à l'acide monohydraté et à l'acide très étendu. Ces quantités de chaleur calculées pour des métaux capables de fournir des sulfates de protoxydes, permettent de dresser le tableau ci-

(1) — : $q - 164,5 = 69,3 + q + 2.267,5 - 4.192,2$.
(2) — : $q_1 - 204,6 = 77,6 + q_1 + 2.69,0 - 2.210,1$.

dessous, dans lequel on a pris pour chaleur de dissolution des sulfates de fer, de nickel et de cobalt, qui n'ont pas été mesurées, le nombre $13^{cal.},8$ qui convient au sulfate de manganèse sel très analogue :

	$q - 164,5$	$q_1 - 204,6$	$q - 192,2$	$q_2 - 210,1$
	—	—	—	—
Potassium. .	179,8	133,1	152,1	127,6
Sodium . . .	163,6	123,9	135,9	118,4
Magnésium .	136,4	116,5	108,7	111,1
Manganèse. .	84,9	58,6	57,2	53,1
Zinc.	65,1	43,4	37,4	37,9
Fer	56,6	30,3	28,9	24,8
Cadmium . .	55,4	27,0	27,7	21,5
Cobalt. . . .	50,6	24,3	22,9	18,8
Nickel. . . .	50,4	24,1	22,7	18,6
Plomb. . . .	51,2	11,1	23,7	5,6
Cuivre. . . .	17,2	— 7,1	— 10,5	— 12,6
Argent . . .	2,6	— 42,4	— 25,1	— 47,5

Il est à remarquer tout d'abord que les nombres contenus dans ces quatre colonnes y varient de la même façon et conduisent à placer, pour les réactions qu'ils représentent, les métaux dans le même ordre ; par suite, quelle que soit celle des réactions que l'on considère, si elle s'accomplit seule, elle sera d'autant plus facile, dans des conditions données, que le métal mis en expérience occupera un rang plus élevé dans la série.

D'autre part, les réactions qui donnent l'acide sulfureux et l'hydrogène ne sont pas de même nature ; nous ne pourrons donc rien conclure des nombres qui, sur une même ligne horizontale, se correspondent dans les colonnes 1 et 3, 2 et 4 ; la réaction qui dégage le plus de chaleur ne sera pas nécessairement la plus facile à réaliser ; mais, quand elles sont exothermiques l'une et l'autre, elles pourront simultanément se produire et donner lieu à des mélanges variables d'hydrogène et d'acide sulfureux. Il est facile de concevoir, du reste, que la composition de l'acide et la température à laquelle on opère doivent jouer un rôle considérable

et venir modifier d'une manière profonde les proportions relatives des gaz dégagés.

Il suffit, en effet, d'examiner les colonnes 1 et 2 pour voir que la formation de l'acide sulfureux est plus exothermique quand elle se produit avec l'acide monohydraté qu'avec de l'acide étendu, que, par suite, tout ce qui tend à affaiblir la concentration de l'acide rendra, toutes choses égales d'ailleurs, plus difficile le dégagement de ce gaz ; la comparaison des colonnes 3 et 4 conduit aux mêmes conclusions en ce qui concerne l'hydrogène. Quant à la température elle est, on le sait, l'un des facteurs importants des équilibres qui peuvent s'établir entre les corps mis en présence dans des conditions déterminées, et son élévation pourra souvent déterminer une réaction, en fournissant le travail préliminaire nécessaire à son accomplissement.

Il pourra donc se présenter trois càs lorsque, dans des conditions définies de température, on mettra un métal en contact avec de l'acide sulfurique de concentration déterminée : il se produira de l'hydrogène seul, de l'acide sulfureux pur, ou bien un mélange en proportions variables de ces deux gaz.

Actions secondaires. — Mais le phénomène ne présente pas, en général, ce caractère de simplicité ; des actions secondaires interviennent, de peu d'intensité quelquefois, d'autres fois au contraire, suffisamment intenses pour modifier profondément les résultats donnés par les réactions primitives : aussi convient-il d'examiner avec soin ce que peuvent être ces actions secondaires.

Insolubilité du sulfate formé. — Le sulfate métallique auquel la réaction donne naissance est en général peu soluble dans l'acide sulfurique : d'autant moins qu'il sera plus concentré, d'autant plus que la température s'élèvera davantage. Il pourra donc arriver, à un moment déterminé, que le sulfate se déposant, recouvre le métal d'une couche insoluble et le protège ainsi mécaniquement contre l'action ultérieure du liquide, ce qui a lieu avec le plomb, ou ralentisse considérablement cette action, ce que l'on observe avec le nickel, par exemple.

Action du métal sur l'acide sulfureux. — Cette action varie

beaucoup selon le métal employé ; quelquefois elle est nulle, l'argent, par exemple, n'agit pas sur l'acide sulfureux dans les conditions de nos expériences ; d'autres fois, cet acide et le métal donnent lieu simplement à un dégagement d'hydrogène : c'est le cas du magnésium. Mais souvent l'action est plus complexe : le zinc, par exemple, donnera soit un hydrosulfite, soit des composés se rattachant à la série thionique et que l'acide sulfurique décomposera d'autant mieux que la température sera plus haute ; il pourra aussi former un sulfure, et celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique, fournira de l'hydrogène sulfuré que l'on peut trouver par suite au nombre des produits de la réaction. Suivant que le métal agira d'une façon plus ou moins énergique, le sulfure se produira plus ou moins vite, et la proportion d'hydrogène sulfuré sera plus ou moins grande, mais, si faible qu'on suppose la quantité de sulfure formé, il sera constamment décomposé par l'acide sulfurique et régénéré à mesure par le métal agissant sur l'acide sulfureux ; cette petite quantité de sulfure servira d'intermédiaire pour déterminer l'apparition d'une proportion, qui pourra être très notable, d'hydrogène sulfuré, gaz que nous allons retrouver encore comme produit de l'action de l'hydrogène, soit sur l'acide sulfureux, soit sur l'acide sulfurique lui-même.

Action de l'hydrogène sur l'acide sulfureux. — Elle peut donner lieu à du soufre ou à de l'acide sulfhydrique, de préférence à ce dernier dont la chaleur de formation vient s'ajouter à celle qui se dégage lors de la séparation du soufre, qu'on opère d'ailleurs avec des gaz ou avec des dissolutions. En effet :

$$(1) \quad \begin{cases} SO^2_{gaz} + 2\,H = 2\,H^2O + S + 68{,}7^{cal.} \ (^1) \\ SO^2_{diss.} + 2\,H = 2\,H^2O + S + 60{,}4^{cal.} \ (^2) \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} SO^2_{gaz} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + H^2S_{gaz} + 73{,}5^{cal.} \ (^3) \\ SO^2_{diss.} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + H^2S_{diss.} + 69{,}9^{cal.} \ (^4) \end{cases}$$

(1) — : 68,7 = 2.69,0 — 69,3.
(2) — : 60,4 = 2.69,0 — 77,6.
(3) — : 73,5 = 2.69,0 + 4,8 — 69,3.
(4) — : 69,9 = 2.69,0 + 9,5 — 77,6.

La formation de l'acide sulfhydrique par réduction de l'acide sulfureux est facile à observer quand elle a lieu dans des dissolutions étendues ; chacun sait que, si dans un flacon dégageant de l'hydrogène par action de l'acide sulfurique dilué sur du zinc, on introduit quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux, on voit presque immédiatement se produire de l'acide sulfhydrique.

Les choses ne se passeront cependant pas de même si l'on vient à remplacer le zinc par du magnésium. On n'observe rien dans ce cas, si ce n'est la formation de traces à peine sensibles d'hydrogène sulfuré, et pourtant les réactions (1) et (2) n'ont pas cessé d'être possibles ; ici, pour se rendre compte de ce qui se passe, il faut considérer l'action qu'exerce l'acide sulfureux sur le métal. En solutions étendues, par exemple, nous aurons avec le zinc et le magnésium, en appelant q et q_1 les chaleurs que dégage la formation des sulfites, à partir de l'acide dissous et de la base :

$$SO^2{}_{\text{dissous}} + H^2O + Zn = SO^2Zn\,O + H^2 + [q + 15{,}8]^{\text{cal.}}\ (1)$$
$$SO^2{}_{\text{dissous}} + H^2O + Mg = SO^2Mg\,O + H^2 + [q_1 + 74{,}4]^{\text{cal.}}\ (2)$$

Comme q diffère certainement peu de q_1, on voit que la décomposition de l'acide sulfureux par le magnésium, en donnant de l'hydrogène, sera incomparablement plus facile que par le zinc ; elle se produit en même temps que la réduction de l'acide par l'hydrogène, et rien ne nous dit *à priori* quelle est celle de ces réactions qui l'emporte.

Mais le zinc qui avec l'acide sulfureux, donne difficilement de l'hydrogène, agit d'une autre manière, il forme de l'acide hydrosulfureux et d'autres produits parmi lesquels une certaine proportion de sulfure ; nous avons expliqué plus haut comment ce sulfure, attaqué par l'acide sulfurique en présence duquel il se trouve, détermine la formation d'acide sulfhydrique.

En définitive, l'action de l'hydrogène sur l'acide sulfureux et celle que le métal exerce sur cet acide ont lieu

(1) — : $q + 15{,}8 = 77{,}6 + 84{,}8 + q - 77{,}6 - 69{,}0$.
(2) — : $q_1 + 74{,}4 = 77{,}6 + 143{,}4 + q_1 - 77{,}6 - 69{,}0$.

simultanément. et l'expérience montre que la formation de l'hydrogène sulfuré est due moins à une réduction de l'acide sulfureux par l'hydrogène qu'à l'attaque, par l'acide sulfurique, du sulfure métallique formé. Lorsqu'on opère avec de l'acide sulfurique étendu, il est aisé de constater que la réduction de l'acide sulfureux par l'hydrogène *naissant*, comme on disait autrefois, ne se manifeste avec quelque intensité que lorsque le métal, dont l'attaque dégage de l'hydrogène, est susceptible d'agir sur l'acide sulfureux en donnant un sulfure ; c'est le cas du zinc, du fer, du cadmium, etc. Quand au contraire, il donne avec l'acide sulfureux de l'hydrogène seul, comme le magnésium, ou n'attaque pas cet acide, ce qui est le cas de l'aluminium, on n'obtient que des traces très faibles d'acide sulfhydrique lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux au mélange d'acide sulfurique et de métal qui dégage de l'hydrogène.

Action de l'hydrogène sur l'acide sulfurique. — On sait qu'en présence de corps poreux l'acide sulfurique est réduit par l'hydrogène dès 40° en donnant de l'acide sulfureux, dont la quantité augmente à mesure que la température s'élève ; mais cette réaction, facile dans cette circonstance, l'est bien moins quand on fait simplement passer un courant d'hydrogène dans l'acide, plus ou moins chauffé ; même aux environs de 200° et avec de l'acide concentré, on n'obtient que des quantités d'acide sulfureux presque insensibles.

Avec de l'acide étendu, on peut constater la production d'acide sulfhydrique ; mais la réaction :

$$SO^3_{\text{dissous}} + 4\,H^2 = 3\,H^2O + H^2S_{\text{dissous}} + 75{,}4^{\text{cal.}}$$ (1)

exothermique d'ailleurs, ne s'accomplit pas d'elle-même sans l'intervention d'un travail préliminaire ; elle ne se réalise pas en faisant passer de l'hydrogène dans de l'acide sulfurique étendu, mais seulement quand on attaque par cet acide certains métaux, le fer, le thallium, etc., qui donnent avec lui de l'hydrogène ; le gaz qui se dégage alors est mélangé de petites quantités d'hydrogène sulfuré.

(1) — : 75,4 = 3.69,0 + 9,5 — 141,1.

Il semble toutefois que la production de l'acide sulfhydrique soit plus complexe qu'elle ne le paraît tout d'abord; l'expérience faite avec des métaux tels que le sodium, le magnésium, qui ne donnent pas d'acide sulfureux au contact de l'acide sulfurique, et qui même détruisent l'acide sulfureux en dégageant de l'hydrogène, ne donne pas d'acide sulfhydrique dans le gaz qu'ils produisent. Ce composé ne s'observe qu'avec les métaux comme le fer, susceptibles de donner, avec l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux ; il est donc vraisemblable que, lorsque l'hydrogène naissant paraît réduire l'acide sulfurique, la réaction est en réalité moins simple; que le métal donne d'abord avec lui de l'acide sulfureux, puis qu'ensuite il agit sur cet acide en même temps que l'hydrogène, suivant le mécanisme précédemment expliqué.

Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfurique. — L'hydrogène sulfuré produit par une des causes sus-énoncées se formera au sein d'acide sulfurique plus ou moins concentré qui pourra le décomposer en totalité ou en partie; la réaction

$$SO^3,H^2O_{\text{liquide}} + 3\,H^2S_{\text{gaz}} = 4\,H^2O + 4\,S + 69,4^{\text{cal.}}\ ^{(1)}$$

est exothermique, mais d'autant moins qu'on opère avec de l'acide plus étendu, si bien qu'elle sera d'autant plus difficile qu'on opérera avec de l'acide moins concentré; telle liqueur, que n'attaquera pas l'hydrogène sulfuré à froid, pourra du reste le décomposer quand on élèvera la température. L'expérience montre que si, dans de l'acide sulfurique à divers degrés de dilution, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, l'acide concentré le décompose même à zéro ; avec l'acide $SO^3 + 2\,H_2O$, la décomposition, peu intense à froid, le devient dès 30°; avec l'acide $SO^3 + 2,5\,H^2O$, la réduction ne commence que vers 40° ; vers 80°, avec l'acide $SO^3 + 3\,H^2O$; vers 95°, avec $SO^3 + 3,25\,H^2O$; vers 140° avec $SO^3 + 4,6\,H^2O$; elle est à peine sensible à la température d'ébullition de la liqueur quand l'expérience est faite avec $SO^3 + 5\,H^2O$. Il échappera donc à la décomposition une quantité d'hydrogène sulfuré d'autant plus importante que l'on opèrera avec un acide plus étendu.

(1) — : 69,4 = 4.69,0 — 192,2 — 3.4,8.

Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux. — Ces deux corps mis en présence l'un de l'autre peuvent donner lieu à de l'eau et à du soufre en dégageant une quantité de chaleur notable :

$$SO^2{}_{gaz} + 2\,H^2S_{gaz} = 2\,H^2O_{liq.} + 3\,S + 59{,}1^{cal.}$$ (1)

On sait, du reste, que la réaction ne commence entre les gaz secs qu'aux environs du rouge sombre, tandis qu'à la température ordinaire, elle est immédiate en présence de l'eau ; or, l'acide sulfhydrique qui se produira dans nos réactions pourra se trouver en présence d'une certaine quantité d'acide sulfureux, dissous dans l'acide sulfurique plus ou moins concentré, et la décomposition réciproque des deux corps se fera en donnant de l'eau et du soufre ; cette réaction a d'ailleurs lieu, même en présence d'acide sulfurique concentré.

Il résulte de ce qui précède que l'acide sulfhydrique qui se formera pourra être décomposé et par l'acide sulfurique et par l'acide sulfureux ; mais, comme, d'une part, à mesure que l'acide sulfurique est plus étendu, il agit plus difficilement sur l'hydrogène sulfuré, et que, d'autre part, la formation de l'acide sulfureux devenant en même temps moins exothermique il se produira en quantité moins grande, la stabilité de l'acide sulfhydrique formé ira en augmentant avec la dilution de la liqueur. On comprend donc : 1° que l'acide sulfhydrique puisse se trouver seul dans le gaz dégagé, si l'acide sulfureux est détruit à mesure qu'il se forme tant par l'hydrogène que par le métal ; ou bien si l'acide sulfureux est en quantité assez petite pour rester dissous alors que l'acide sulfhydrique a pu se dégager ; 2° que les deux gaz puissent se trouver simultanément mélangés à l'hydrogène : car, si de l'acide sulfhydrique a pu traverser le liquide sans être totalement décomposé, la portion qui a échappé peut alors être mélangée avec l'acide sulfureux qui se dégage en même temps que lui, les deux gaz secs n'ayant pas d'action l'un sur l'autre à la température ordinaire.

Action du soufre sur l'acide sulfurique. — La décomposition

(1) — : 59,1 = 2.69,0 — 69,3 — 2.4,8.

de l'hydrogène sulfuré, soit par l'acide sulfureux, soit par l'acide sulfurique, donne lieu à un dépôt de soufre qui s'opère au sein de ce dernier liquide. S'il est très étendu, la liqueur demeure faiblement opaline, c'est ce qui se produit, par exemple, quand, dans un appareil à hydrogène en activité, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux : l'acide sulfhydrique formé est partiellement décomposé par l'acide sulfureux restant et donne lieu à la formation de traces de soufre ; mais si l'acide est concentré, le dépôt de soufre est plus considérable. A température élevée, ce corps agira sur l'acide sulfurique et donnera une certaine quantité d'acide sulfureux qui viendra s'ajouter au même gaz formé d'autre part.

Enfin, à mesure que s'effectuera, dans des conditions données, l'action du métal sur l'acide que l'on considère, il se formera le sulfate correspondant, de sorte qu'une certaine quantité d'acide étant saturée, de l'eau sera mise en liberté : elle diminuera d'autant la concentration de l'acide qui reste, de telle sorte que, si l'on veut opérer avec une liqueur de concentration à peu près constante, il faudra prendre un très grand excès d'acide comparativement à la quantité de métal employé.

Action des divers métaux. — Ces considérations générales étant exposées, nous devons maintenant examiner comment les différents métaux se comportent vis-à-vis l'acide sulfurique et comment, au point de vue de cette action et des résultats qu'elle fournit, il est possible de les grouper.

Argent. — L'argent, mis en présence d'acide concentré, ne donne aucune réaction à la température ordinaire, et ce n'est pas bien surprenant, les nombres du Tableau qui correspondent à ce métal étant négatifs. Quand on chauffe, l'attaque se manifeste lentement donnant lieu à de l'acide sulfureux qui se dégage d'une façon très régulière et de plus en plus abondamment à mesure que la température s'élève davantage ; l'action ne se fait plus quand l'acide est peu concentré, et dans aucun cas on n'observe la production d'hydrogène. D'autre part, l'argent n'ayant pas d'action sur l'acide sulfureux dans les conditions de l'expérience, aucune réaction secondaire ne

se manifeste et le phénomène, se réduisant à un dégagement d'acide sulfureux pur, présente le plus grand degré de simplicité.

Mercure. — Le mercure est déjà attaqué à froid ; M. Berthelot a montré que de l'acide sulfurique bouilli et amené au maximum de concentration étant introduit vers 20 degrés, dans une éprouvette renversée sur le mercure et agité avec ce métal, s'altère peu à peu sans dégagement visible de gaz ; au bout de quelques jours, mais surtout au bout de deux mois, l'acide renferme du sulfate de mercure dissous, et l'eau détermine un précipité de sel basique dans la liqueur. En même temps il est facile de constater que l'acide renferme, à l'état de dissolution, de l'acide sulfureux perceptible à son odeur. Cette réaction n'a lieu du reste qu'avec l'acide sulfurique au maximum de concentration, et elle cesse par l'addition d'un peu d'eau ; on a en effet :

$$Hg^2 + (n+4)\,SO^4H^2 = SO^4Hg^2 + SO^2 + 2(SO^4H^2 + H^2O) + n\,SO^4H^2 + 10^{cal}\cdot5$$ (1)

Si la chaleur dégagée par l'union de l'eau avec l'acide sulfurique devenait négligeable, la somme des quantités de chaleur mises en jeu changerait de signe, ce qui explique pourquoi l'action de l'acide sulfurique n'a pas lieu à la température ordinaire.

Cuivre. — Le cuivre n'est attaqué ni à froid ni à chaud par de l'acide sulfurique étendu de 10 volumes d'eau ; l'acide monohydraté agit lentement à froid en donnant de l'acide sulfureux, pendant que le cuivre se recouvre d'un mélange de sulfate et de sulfure de cuivre ; à chaud, M. Berthelot a constaté la formation de quelques centièmes de sulfite cuivreux.

Le *bismuth* se range dans la même catégorie ; l'acide concentré ne l'attaque qu'à chaud, en donnant de l'acide sulfureux pur ; la réaction est d'autant plus difficile que l'acide est moins concentré, et déjà $SO^3 + 4\,H^2O$ n'a plus d'action, même à la température d'ébullition.

Sodium. — Avec ce métal, c'est la réaction donnant lieu

(1) — : 10,5 = 175,0 + 69,3 + 2.267,5 — 4.192,2.

à la formation d'hydrogène qui l'emporte tout d'abord ; à froid, elle se réalise avec un acide de concentration quelconque et elle est d'autant plus active qu'il est moins étendu ; on n'observe pas, dans ce cas, la formation d'acide sulfureux ni celle d'hydrogène sulfuré. A chaud et avec une liqueur étendue, on n'obtient encore que de l'hydrogène, mais avec un acide concentré la réaction est tellement violente que, même dans un courant d'hydrogène, il y a projection de liquide et rupture du vase dans lequel on opère, de sorte qu'il n'a pas été possible de s'assurer s'il se produit ou non de l'acide sulfureux dans ces conditions.

Le *potassium* se conduit de la même manière ; son action est plus énergique encore que celle du sodium.

Magnésium. — Les réactions A et B sont toutes fortement exothermiques avec ce métal ; elles pourraient avoir lieu simultanément, mais à froid on n'obtient que de l'hydrogène, comme avec les métaux alcalins. Avec l'acide concentré $SO^3 + 1,5\,H^2O$, l'attaque, qui commence à la température ordinaire, se ralentit très vite à cause de la formation de sulfate de magnésie peu soluble ; mais celui-ci se dissout dès qu'on élève un peu la température, et l'on observe alors un dégagement d'hydrogène pur ; vers 170°, l'acide sulfureux commence à apparaître et la quantité qui s'en forme augmente peu à peu jusqu'à atteindre, vers 250°, le sixième du volume du gaz dégagé.

Avec de l'acide moins concentré, les choses se passent de même, à cela près que l'acide sulfureux produit est en quantité moindre, et déjà avec $SO^3 + 2,5\,H^2O$ on n'obtient plus que de l'hydrogène, quelle que soit la température de l'expérience.

L'attaque du magnésium donne donc surtout de l'hydrogène ; l'acide sulfureux ne se forme qu'en petite quantité, avec un acide très concentré et à haute température. Aucune action secondaire ne vient compliquer la réaction : le magnésium, traité à froid ou à chaud par de l'acide sulfureux dissous, le décompose en donnant de l'hydrogène ; il ne se forme pas de sulfure métallique, et c'est seulement quand on introduit de l'acide sulfureux dans un flacon renfermant du magnésium et de l'acide sulfurique étendu qu'on peut constater la formation

de traces presque insensibles d'hydrogène sulfuré ; celles-ci peuvent être attribuées à une réduction de l'acide sulfureux par l'hydrogène, et aussi à l'intervention de traces de métaux étrangers que le magnésium du commerce renferme toujours.

Manganèse. — Ce métal est lentement attaqué, à froid, par l'acide concentré $SO^3 + 1,5\,H^2O$, à cause de la faible solubilité du sulfate de manganèse dans l'acide sulfurique, et la réaction est encore peu accentuée aux environs de 80° ; mais, à une température plus haute, de l'hydrogène se dégage en quantité appréciable et ce gaz ne tarde pas à être mélangé d'acide sulfureux, dont la proportion augmente beaucoup à mesure que l'on chauffe davantage.

La réaction se fait mieux avec un acide moins concentré ; mais la proportion d'acide sulfureux formé diminue en même temps que la concentration de l'acide et, finalement, l'on n'obtient que de l'hydrogène : à l'intensité près, ces résultats sont analogues à ceux que fournit le magnésium.

Nickel. — Il n'est pas dissous à froid par l'acide $SO^3 + 1,5\,H^2O$; l'attaque ne commence que vers 105° et c'est la formation de l'acide sulfureux qui prédomine. Ce gaz se produit presque seul avec des traces d'hydrogène, et le dégagement se fait d'autant mieux que la température est plus élevée : mais le sulfate qui se forme est peu soluble et, recouvrant le métal d'une pellicule protectrice, il entrave son contact avec le liquide. De temps à autre, la couche de sulfate se détache d'elle-même, et la réaction recommence, le métal se trouvant mis à nu.

Avec $SO^3 + 2,5\,H^2O$, l'action est presque nulle jusque vers 95° ; en chauffant davantage elle devient manifeste, mais fort peu intense. A 190°, il se dégage de l'acide sulfureux avec traces d'hydrogène ; puis, à mesure que la température s'élève, ce dernier gaz augmente pendant que le premier diminue, si bien que, vers 220°, il se dégage de l'hydrogène ne renfermant que 0,20 environ de son volume d'acide sulfureux.

Avec $SO^3 + 3\,H^2O$, l'action est encore très lente à 165° ; elle donne un mélange d'acide sulfureux avec beaucoup d'hydrogène. A 190°, l'acide sulfureux ne figure plus que pour 0,5 du volume total. Si l'acide sulfurique est plus étendu [$SO^3 + 3,3\,H^2O$], l'attaque devient plus difficile, elle ne com-

mence que vers 130°, en donnant de l'hydrogène avec un peu d'acide sulfureux, et l'on voit apparaître de faibles traces d'hydrogène sulfuré.

D'autre part, le nickel attaque lentement une solution d'acide sulfureux et noircit à la surface, par suite de la formation d'une mince couche de sulfure ; celui-ci, attaqué par l'acide sulfurique, donne quelques traces d'acide sulfhydrique, dont une partie au moins se dégage quand on opère avec un acide relativement étendu. Mais, l'action du nickel sur l'acide sulfureux est très lente, ce qui explique comment la quantité d'hydrogène sulfuré produit est fort petite. Il est à noter que, d'une manière générale, l'action d'un métal sur l'acide sulfureux dissous dans l'acide sulfurique se fera d'autant mieux que cet acide sera moins concentré, la solubilité de l'acide sulfureux diminuant à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente.

Le *cobalt* se conduit très sensiblement comme le nickel.

Fer. — En passant du nickel au fer, les phénomènes se compliquent ; nous n'observerons plus la formation d'acide sulfureux pur ; l'hydrogène sulfuré augmente beaucoup et nous voyons le soufre apparaître.

L'attaque du fer est faible et lente, à froid, par l'acide $SO^3 + 0,66\ H^2O$, mais elle augmente avec la température ; le dégagement de gaz, encore très lent à 130°, commence à devenir actif à 150°, et l'on a alors de l'hydrogène mêlé de traces d'acide sulfureux. En continuant à chauffer, le premier de ces gaz diminue peu à peu à mesure que le second augmente, et, vers 250°, le mélange les renferme en parties sensiblement égales. On ne constate pas la présence de l'hydrogène sulfuré, et cependant il s'en est formé des traces qui ont été immédiatement décomposées par les acides sulfureux et sulfurique, car, dès 210° apparaît un peu de soufre dont la vapeur, entraînée par les gaz qui se dégagent, vient se déposer en gouttelettes sur les parois du ballon, au-dessus du niveau du liquide.

L'acide sulfureux n'existe en quantité notable dans les produits dégagés que si l'acide sulfurique est très concentré ;

avec $SO^3 + 1,9 H^2O$, on a d'abord de l'hydrogène pur, puis l'acide sulfureux apparaît vers 135°; il augmente très lentement et, à 250°, ne représente que le sixième environ du volume total.

Avec $SO^3 + H^2O$, on a d'abord de l'hydrogène, puis vers 150° apparaît un peu d'acide sulfureux ; il augmente graduellement avec la température, mais à 205° il ne constitue encore que le sixième du volume du gaz dégagé. Dès 180°, la liqueur est devenue jaunâtre à la suite d'un dépôt de soufre, et l'on trouve des traces d'hydrogène sulfuré dans le produit gazeux recueilli vers 200°.

$SO^3 + 2,8 H^2O$ donne d'abord un dégagement lent d'hydrogène ; vers 130° se montrent de petites quantités d'hydrogène sulfuré dont la proportion augmente jusque vers 170°, tout en restant très faible, et à cette température apparaît l'acide sulfureux dont on n'avait pas constaté jusque-là la présence, malgré la formation de l'hydrogène sulfuré qui en dérive, à cause de la solubilité très différente de ces deux gaz; l'acide sulfureux qui n'a pas été réduit par l'hydrogène ou par le fer est resté en dissolution et il a décomposé une partie de l'hydrogène sulfuré en séparant du soufre. De 180° au point d'ébullition du liquide, l'hydrogène qui se dégage contient à la fois un peu des acides sulfureux et sulfhydrique, dont la somme n'atteint pas 0,01 du volume du mélange, et où le dernier est en plus grande quantité.

Jusque vers 150°, l'acide $SO^3 + 3,3 H^2O$ ne donne que de l'hydrogène, puis l'hydrogène sulfuré apparaît et sa proportion augmente jusqu'au point d'ébullition du liquide ; l'acide sulfureux, dont la solubilité croît avec la dilution de l'acide, ne se forme, comme l'acide sulfhydrique, qu'en quantité fort petite : aussi ne paraît-il pas dans le gaz que l'on recueille.

Si l'acide renferme plus de $4,5 H^2O$, il ne donne que de l'hydrogène, quelle que soit la température de la liqueur. Avec un acide très étendu et froid, on voit se former une faible proportion d'acide sulfhydrique.

La présence de ce gaz et, par suite, celle du soufre sont en relation avec l'action que le fer exerce sur une dissolution d'acide sulfureux. A froid, il se recouvre d'un enduit noir de

sulfure; à chaud, l'acide sulfureux lui-même décompose ce sulfure à mesure qu'il se forme, en donnant de l'hydrogène sulfuré qui est détruit plus ou moins complètement par l'acide sulfurique et même par l'acide sulfureux, à mesure que ce dernier se produit; à 100° le fer est noir et l'agitation en détache des parcelles noires solubles à froid dans les acides étendus, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Nous avons déjà dit (p. 294), que ce gaz prend naissance quand, à un mélange de fer et d'acide étendu dégageant de l'hydrogène, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux dissous.

Zinc. — Nous sommes ici en présence d'un métal dont l'action sur l'acide sulfureux est énergique même à froid, en donnant de l'acide hydrosulfureux sur lequel l'acide sulfurique réagira; à chaud, le zinc donne rapidement lieu à la formation d'un précipité blanc qui renferme du sulfure de zinc, et qui, lavé et traité par un acide étendu, s'y dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique. On peut donc s'attendre à voir les réactions secondaires qui se rattachent à l'action du zinc sur l'acide sulfureux prendre une importance considérable.

Quel que soit le degré de concentration de l'acide sulfurique, il ne donne en agissant à froid sur le zinc que de l'hydrogène, dont le dégagement est d'autant plus lent que l'acide est plus concentré; le sulfate qui se produit est en effet très peu soluble dans ces conditions, et il ne tarde pas à recouvrir le métal d'une couche protectrice, qui gêne considérablement son contact avec le liquide; toutefois, comme cette couche n'est pas adhérente, l'action continue, quoique avec lenteur, le sulfate se dépose en cristaux microscopiques et forme peu à peu une bouillie épaisse, qui recouvre tout le métal. Agitée dans la liqueur, cette matière la rend complètement trouble, elle reste longtemps en-suspension, et, au premier abord, on pourrait la prendre pour un dépôt laiteux de soufre, mais elle se dissout entièrement quand on ajoute une certaine quantité d'eau. Le zinc ne donne donc à froid ni acide sulfureux ni acide sulfhydrique, et, quand on observe des traces de ce dernier, c'est que l'acide sulfurique employé renfermait accidentellement une petite quantité d'acide sulfureux. Il n'en est

pas de même quand on opère à température plus élevée :

Avec l'acide $SO^3 + 1,5\ H^2O$, le dégagement gazeux est excessivement lent à froid, et, jusqu'à 140° environ, on n'obtient que de fines bulles d'hydrogène; mais l'attaque devient bientôt plus énergique, et, en même temps, dès 175°, de l'acide sulfureux apparaît, constituant 0,05 environ du volume total; il s'en produit de plus en plus à mesure que la température s'élève, puis, vers 180°, la liqueur commence à jaunir à cause de la formation du soufre; cette coloration augmente avec la proportion d'acide sulfureux, et, vers 200°, le soufre commence à se rassembler en grumeaux à la surface, en même temps que l'on recueille des volumes sensiblement égaux des deux gaz. La réaction s'accentue à mesure que l'on chauffe davantage, le soufre séparé augmente, des cristaux de sulfate de zinc se déposent et concourent à troubler le liquide; à 240°, l'hydrogène a totalement disparu, et l'on recueille de l'acide sulfureux pur; vers 250°, le soufre s'est rassemblé à la surface et, la solubilité du sulfate augmentant plus vite que sa formation, il s'est dissous de telle sorte que la liqueur est redevenue limpide, mais elle se remplit de cristaux en refroidissant. A aucun moment de l'opération, on ne trouve d'hydrogène sulfuré dans le gaz qui se dégage, il a été entièrement détruit à mesure qu'il s'est formé, tant par l'acide sulfureux que par l'acide sulfurique concentré porté à une température élevée.

L'acide un peu plus étendu ($SO^3 + 1,9\ H^2O$) donne lieu à des phénomènes très analogues. Le dégagement gazeux est très lent jusque vers 150°; à 180°, le liquide commence à jaunir en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène mêlé d'un peu d'acide sulfureux et de traces d'hydrogène sulfuré. A 200°, la formation de gaz est rapide, il contient environ le quart de son volume d'acide sulfureux, et la liqueur est toute jaune, grâce au soufre qu'elle renferme; puis l'acide sulfureux augmente à mesure que la température s'élève, et, à 250°, la réaction est violente et ne donne plus que de l'acide sulfureux pur; la liqueur est alors troublée par des cristaux de sulfate auxquels adhère un peu de soufre qui se maintient ainsi en suspension, tandis que la majeure partie de ce corps flotte

à la surface du liquide, mêlée aux impuretés que le zinc renfermait.

Avec $SO^3 + 2,5\ H^2O$, la réaction, toujours lente à froid, commence à devenir active vers 120° et donne de l'hydrogène avec traces d'acide sulfureux. Au voisinage de 150°, l'hydrogène sulfuré apparaît et augmente peu à peu jusque vers 176° ; l'hydrogène en renferme alors 4 à 5 centièmes avec des traces d'acide sulfureux, et la liqueur contient du soufre ; à 200°, l'hydrogène renferme environ 1/10 d'un mélange d'acides sulfureux et sulfhydrique, dans lequel le dernier domine ; à 215°, la liqueur, qui commence à distiller, est encore troublée par des paillettes de sulfate de zinc et du soufre qui y adhère, mais la majeure partie de celui-ci est réunie à la surface ; quant au gaz, il ne renferme plus que des traces d'hydrogène sulfuré ayant échappé à la décomposition.

L'attaque se fait mieux avec $SO^3 + 3\ H^2O$; déjà à 110° le dégagement est rapide et formé d'hydrogène pur ; à 150°, il en est encore de même, et la liqueur reste transparente ; vers 160° apparaissent de faibles traces d'acide sulfhydrique dont la proportion atteint, à 180°, le dixième environ du volume du gaz dégagé. A aucun moment on n'y trouve d'acide sulfureux, car celui-ci se produit en quantité plus faible que dans les réactions précédentes, et s'il y en a un peu qui échappe à la réduction il reste dissous dans la liqueur.

Avec $SO^3 + 4\ H^2O$ et des dissolutions acides plus étendues, on n'obtient que de l'hydrogène sans acide sulfureux ni hydrogène sulfuré, quelle que soit la température de l'expérience.

Cadmium. — Le cadmium diffère du zinc en ce que son sulfure, peu soluble à froid dans les acides étendus, résistera mieux que ceux des métaux précédents à l'action de l'acide sulfurique ; légèrement chauffé avec une dissolution d'acide sulfureux, ce métal donne facilement un précipité jaune de sulfure.

L'acide $SO^3 + 1,5\ H^2O$ donne lieu à froid à une action très lente, bientôt arrêtée par la formation d'un dépôt de sulfate

qui protège le métal ; à 100° il se dégage de l'hydrogène pur, et vers 190° la production de ce gaz est rapide ; à cette température l'acide sulfureux commence à paraître, il augmente très vite et représente, à 240°, les trois quarts du volume total, mais en même temps la liqueur s'est troublée et colorée ; elle renferme à la fois du soufre et du sulfure de cadmium. Vers 260°, il ne se dégage plus que des traces d'hydrogène, pas d'acide sulfhydrique, et la liqueur contient un dépôt pulvérulent de sulfure de cadmium difficilement attaquable, même à chaud, par l'acide sulfurique concentré, à cause de l'insolubilité du sulfate de cadmium dans cet acide.

Avec $SO^3 + 1,9 H^2O$ les choses se passent d'une manière semblable ; il se dégage d'abord de l'hydrogène, puis des traces d'acide sulfureux apparaissent au voisinage de 140° ; vers 200° la liqueur devient jaune, et à 225° l'acide sulfureux constitue à peu près la moitié du gaz formé : en même temps le soufre fondu se rassemble à la surface du liquide ou adhère aux parois du ballon ; à 240° il se dégage de l'acide sulfureux sensiblement pur ; à aucun moment, d'ailleurs, le gaz dégagé ne renferme trace d'acide sulfhydrique.

L'attaque du métal, qui est presque nulle à froid, est encore très lente à 130°, quand on opère avec $SO^3 + 2,5 H^2O$; il se dégage de l'hydrogène avec de faibles quantités d'acides sulfureux et sulfhydrique et la liqueur renferme déjà un précipité jaune qui la rend trouble. A 170° le dégagement gazeux devient rapide, il consiste en hydrogène avec 0,1 d'acide sulfhydrique et des traces d'acide sulfureux. La liqueur se remplit d'un précipité grenu jaune de sulfure qui devient très abondant à 195°, et en même temps le gaz se dégage beaucoup moins vite, parce que l'acide sulfureux se transforme presque totalement en acide sulfhydrique ou en sulfure de cadmium ; mais vers 200° l'attaque de ce sulfure par l'acide sulfurique devient active, le précipité blanchit en se changeant en sulfate, l'hydrogène sulfuré qui se produit en même temps est détruit à mesure par l'acide sulfurique et par l'acide sulfureux, qui occupe alors les trois quarts du volume des gaz dégagés ; enfin vers 210° l'action se ralentit beaucoup, le cadmium étant recouvert d'une couche de sulfate peu

soluble. Quant au soufre, il est réuni à la surface du liquide, ou s'est volatilisé en partie pour aller se condenser sur la surface du ballon.

$SO^3 + 3H^2O$ donne lieu vers 110°, à la formation d'un mélange d'hydrogène avec un peu d'acide sulfureux, dont la proportion augmente à mesure qu'on chauffe plus fort ; à 150° la liqueur est jaune et trouble, le dégagement gazeux est devenu plus rapide, mais le gaz ne renferme plus d'acide sulfureux ; celui-ci a été réduit et décomposé en donnant de l'hydrogène sulfuré en quantité notable, car la proportion de ce corps qui échappe aux acides sulfureux et sulfurique occupe le cinquième environ du volume de l'hydrogène.

$SO^3 + 3{,}3\,H^2O$ se comporte à peu près de même ; à 100° il ne se dégage que de l'hydrogène ; vers 130° des traces d'acide sulfhydrique apparaissent et augmentent lentement ; vers 150° la liqueur devient trouble et jaune, l'hydrogène sulfuré qui se dégage alors occupe sensiblement 0,1 du volume de l'hydrogène, et cette proportion peut doubler quand la température arrive au voisinage du point d'ébullition du liquide.

$SO^3 + 4\,H^2O$ ne dégage d'abord que de l'hydrogène ; des traces d'acide sulfhydrique apparaissent vers 140° et elles augmentent, tout en restant très faibles, jusqu'à ce qu'on arrive à la température d'ébullition du liquide. On observe encore quelques traces de ce gaz avec $SO^3 + 5{,}5\,H^2O$, mais un acide plus étendu ne produit que de l'hydrogène.

Aluminium. — L'acide sulfurique concentré l'attaque à peine à 50° et même à 120° l'on n'obtient qu'un faible dégagement d'hydrogène. Vers 160° apparaissent des traces d'acide sulfureux ; la réaction devient très vive à 175°, la liqueur se trouble et du soufre vient nager à la surface ; le gaz, qui ne renferme pas d'hydrogène sulfuré, contient alors 0,1 environ d'acide sulfureux ; puis le métal se couvre d'un enduit peu soluble qui ralentit d'abord l'attaque, mais celle-ci redevient rapide vers 250° en donnant un mélange à parties égales d'hydrogène et d'acide sulfureux ; à 265° cet acide s'échappe sensiblement pur, le soufre est alors rassemblé partie à la surface du liquide, et partie sur les parois du ballon, où est

venue se condenser sa vapeur, entraînée par le dégagement des autres substances gazeuses.

Avec $SO^3 + 2,5 H^2O$ la réaction, lente à froid, ne devient rapide qu'à 90° et elle donne de l'hydrogène pur, mais vers 120° apparaissent des traces des acides sulfureux et sulfhydrique ; à 150° la liqueur est laiteuse et jaunâtre ; à 190° le dégagement gazeux est rapide, toujours constitué par de l'hydrogène, avec de faibles quantités d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré, et le liquide est complètement trouble ; jusqu'à 230° il en est de même, l'hydrogène représente toujours plus des 0,9 du volume total et le soufre finit par se rassembler à la surface du liquide.

Avec $SO^3 + 3,3 H^2O$ la réaction est plus ou moins vive suivant la température à laquelle elle a lieu ; à 140° elle devient violente, mais elle ne donne lieu qu'à de l'hydrogène, et il en est de même avec les liqueurs plus étendues.

Étain. — L'aide sulfurique $SO^3 + 1,5 H^2O$ n'exerce à la température ordinaire qu'une action très faible sur ce métal; mais dès 80° il se dégage de l'hydrogène et bientôt l'acide sulfureux apparaît ; déjà à 130° il constitue le tiers environ du volume recueilli, et à 170° la réaction, qui est très vive, donne un mélange à volumes sensiblement égaux des deux gaz, en même temps que des paillettes de sulfate de protoxyde d'étain nagent dans le liquide.

Avec l'acide $SO^3 + 2,5 H^2O$ les choses se passent d'une manière analogue ; mais en outre, il se dégage, en même temps que l'acide sulfureux, des traces d'hydrogène sulfuré, et la liqueur devient légèrement opaline ; la quantité d'acide sulfureux formé augmente encore avec la température. Avec $SO^3 + 3,5 H^2O$ et des dissolutions plus étendues, on n'obtient que de l'hydrogène.

L'étain est d'ailleurs capable de réduire l'acide sulfureux (p. 332) ; chauffé avec une dissolution, même étendue, de cet acide, il la rend laiteuse et se recouvre d'un dépôt brun foncé de protosulfure d'étain qui dégage de l'hydrogène sulfuré, quand on le traite à chaud par de l'acide sulfurique étendu.

Plomb. — L'acide sulfurique au dixième ne l'attaque à

100° qu'avec une extrême lenteur, cependant on arrive à constater la formation de fines bulles d'hydrogène ; il en est de même avec l'acide concentré, on obtient lentement de l'hydrogène pur avec formation de sulfate de plomb et quand on élève la température, c'est encore ce gaz qui se dégage vers 150 degrés, mais de l'acide sulfureux en fines bulles commence à apparaître aux environs de 180° ; la température continuant de s'élever, il se forme du soufre, par conséquent du sulfure de plomb, et celui-ci, réagissant sur l'acide sulfurique, donne de l'hydrogène sulfuré qui, à 215°, est en quantité déjà appréciable ; du reste la faible solubilité du sulfate de plomb, même dans l'acide sulfurique concentré et chaud, détermine bientôt le dépôt d'une couche protectrice qui arrête la réaction.

Thallium. — Ce métal est énergiquement attaqué à froid par l'acide sulfurique concentré ($SO^3 + 1,5\ H^2O$), en dégageant de l'hydrogène mêlé à de faibles traces d'acide sulfhydrique, et en même temps la liqueur devient trouble grâce à la formation d'un dépôt de soufre. L'acide sulfureux, qui a précédé la formation de l'hydrogène, a été totalement réduit, et en effet, même dans une solution étendue et froide de cet acide, le thallium se recouvre en quelques instants d'un enduit noir de sulfure, très facilement dissous par les acides étendus en produisant de l'hydrogène sulfuré.

A chaud la réaction devient très vive et l'acide sulfureux ne tarde pas à paraître ; à 80° il occupe 0,20 du volume de l'hydrogène, qui renferme encore des traces d'acide sulfhydrique ; à 150° celui-ci a disparu et le gaz dégagé renferme un tiers d'acide sulfureux ; à 175° il en contient plus des deux tiers de son volume.

Les réactions sont analogues avec un acide moins concentré, à cela près que la formation de l'acide sulfureux devient de moins en moins facile ; à froid $SO^3 + 4\ H^2O$ donne encore des traces d'hydrogène sulfuré, et à chaud de petites quantités d'acide sulfureux avec production de soufre. Une liqueur plus étendue ne dégage que de l'hydrogène.

— En résumé, les métaux attaquables par l'acide sulfurique peuvent se ranger en deux groupes :

Le premier comprend ceux que l'acide n'attaque que lorsqu'il est concentré et chaud; la réaction, très régulière, ne donne que de l'acide sulfureux et elle n'est compliquée d'aucune action secondaire. A cette catégorie appartiennent l'argent, le mercure, le cuivre, le bismuth.

Dans le second groupe viennent se placer des corps plus aisément attaquables et sur lesquels l'acide sulfurique, à tous les degrés de concentration, agit avec plus ou moins d'énergie. Le produit le plus constant de la réaction est l'hydrogène; à froid il ne manque jamais, à chaud il disparaît rarement et, quand on opère à température peu élevée, il se produit toujours seul, quelle que soit la concentration de l'acide employé. Quant à l'acide sulfureux, il ne se forme que dans un acide concentré et chaud; la température à laquelle il apparaît varie avec le métal que l'on considère, et, d'une façon générale, on peut dire que sa quantité augmente à mesure que la température s'élève davantage; la proportion d'hydrogène qui lui est mélangée varie en sens inverse : à haute température elle peut quelquefois devenir nulle et l'on obtient alors de l'acide sulfureux pur. Quand la concentration de l'acide sulfurique décroît, la réaction qui donne de l'acide sulfureux devenant, comme on l'a vu, de moins en moins exothermique, cet acide se forme plus difficilement et en quantité moindre; jamais alors on ne l'obtient exempt d'hydrogène, même à température élevée et, quand la dilution de l'acide sulfurique dépasse une certaine valeur, l'acide sulfureux disparaît. Entre des limites de température et de concentration qui varient d'un métal à l'autre, l'acide sulfurique agissant sur ces corps donnera donc des mélanges d'acide sulfureux et d'hydrogène, et l'on pourrait obtenir ces deux gaz en proportions déterminées, à la condition de choisir convenablement la température de l'expérience et le degré de concentration de l'acide sulfurique employé.

C'est ainsi que les choses se passent avec les métaux qui, comme le magnésium, ne donnent que de l'hydrogène en agissant sur l'acide sulfureux; l'action secondaire concourt ici à activer en apparence l'un des phénomènes principaux et à augmenter la proportion d'hydrogène qui se trouve dans le

gaz dégagé : celui-ci ne renferme du reste aucun des éléments étrangers, puisque l'action réductrice de l'hydrogène sur l'acide sulfureux dans ces conditions est négligeable. Il n'en est plus ainsi quand le métal étudié décompose l'acide sulfureux en donnant un sulfure, et les actions secondaires viennent alors entraver le phénomène principal. Avec ces métaux on voit de l'hydrogène sulfuré apparaître et, suivant que l'action du métal sur l'acide sulfureux est plus ou moins facile, selon que le sulfure produit est attaqué plus ou moins aisément par l'acide sulfurique, on obtient des quantités très variables d'hydrogène sulfuré. Celui-ci détruit une partie de l'acide sulfureux en se décomposant lui-même, et réduit de l'acide sulfurique en donnant lieu, comme on l'a expliqué plus haut, à des dépôts de soufre, capables de réagir sur l'acide sulfurique à leur tour. Lorsque le métal et l'acide sulfurique sont mis en présence dans des conditions telles que l'acide sulfureux ne puisse plus se produire, l'acide sulfhydrique qui provient de sa réduction cesse de se former ; avec lui disparaissent les actions secondaires qui étaient dues à sa présence, et le résultat de la réaction est un dégagement d'hydrogène pur.

Le magnésium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le fer, le zinc, le cadmium, l'aluminium, l'étain, le plomb et le thallium appartiennent au second groupe, qui comprend vraisemblablement aussi les métaux alcalins. Avec ceux-ci, à la vérité, je n'ai constaté que des dégagements d'hydrogène, mais en opérant seulement à froid, car leur introduction dans de l'acide sulfurique concentré et chaud donne des réactions d'une violence excessive ; or si, dans le Tableau de la page 335, nous considérons les nombres qui leur sont relatifs, nous les trouvons tous supérieurs à ceux qui concernent le magnésium ; d'autre part, le thallium, si voisin de ces métaux par l'ensemble de ses propriétés, donne de l'acide sulfureux quand on le met à chaud en contact avec de l'acide sulfurique ; il est donc bien vraisemblable que les alcalins se comporteraient de la même manière dans des conditions analogues, et se placeraient par suite dans le second groupe de métaux.

III. Acides du sélénium. — L'acide *sélénieux* est formé depuis ses éléments avec un dégagement de 52^cal,4 seulement, soit 26^cal,1 pour chaque atome d'oxygène fixé ; ce nombre est bien inférieur à la chaleur d'oxydation de la plupart des métaux, aussi tous, sauf l'or, le palladium et le platine, chauffés avec de l'acide sélénieux, le décomposent souvent en donnant un séléniure, quelquefois en mettant du sélénium en liberté.

L'acide *sélénique* est plus stable ; on a en effet :

$$Se_{\text{métal.}} + O^3 + H^2O = SeO^3,\ H^2O_{\text{dissous}} + 73^{\text{cal.}},6$$

aussi sa dissolution peut-elle attaquer, à froid, certains métaux tels que le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène et sans subir de réduction ; il n'en est plus de même quand on élève la température, l'acide sélénique est alors ramené à l'état d'acide sélénieux ou même de sélénium et c'est ainsi qu'il arrive à dissoudre le cuivre et même l'or.

L'action de ces acides sur les métaux n'a du reste encore été que très incomplètement étudiée.

IV. Acides du chlore. — Il en est de même pour les acides du chlore et du brome. Le gaz *hypochloreux*, composé exothermique, se comporte comme un oxydant énergique ; au contact des métaux alcalins il détone avec violence, avec l'argent il donne du chlorure tandis que de l'oxygène se dégage et le mercure ne l'attaque que très lentement à froid, ce qui permet de le manier sur la cuve à mercure. Sa dissolution se comporte à peu près de la même manière, et lorsqu'elle est concentrée elle oxyde rapidement l'antimoine, le bismuth et tous les métaux dont la chaleur d'oxydation est un peu notable.

L'acide *perchlorique* en se dissolvant dans l'eau dégage une quantité de chaleur tellement grande, 20,3^cal. par molécule, qu'en dissolution étendue il n'est réduit par aucun corps connu : ni le zinc, ni l'amalgame de sodium n'exercent d'action sur lui ; mais quand il est monohydraté il se conduit tout autrement et il donne lieu à des réactions très vives, souvent avec une violence explosive (Berthelot).

V. Acide iodique. — Cet acide, plus stable que les composés endothermiques du chlore, ne donne pas lieu à des actions aussi énergiques ; j'ai montré que cependant il attaque presque tous les métaux, et quand la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable, l'acide est réduit et de l'iode est mis en liberté.

Les métaux très facilement oxydables décomposent instantanément une solution concentrée d'acide iodique : avec les alcalins l'action est très vive et le métal projeté en tous sens par fragments enflammés ; avec le magnésium, il se dégage de l'hydrogène et beaucoup d'iode en même temps que la température s'élève ; pour l'aluminium l'action est plus lente mais cependant une solution concentrée et chaude donne encore lieu à un dégagement abondant d'hydrogène et d'iode en vapeurs. Le zinc fournit de l'hydrogène, lentement à froid, rapidement à 100 degrés ; il en est de même du cadmium, mais avec lui, la réaction est, comme il était facile de le prévoir en comparant les chaleurs d'oxydation des deux métaux, plus difficile et le dégagement de gaz beaucoup plus lent : avec tous deux, la réaction est rapidement entravée par l'iodate formé qui les recouvre d'une couche insoluble.

Le fer se dissout bien à chaud, même dans une solution étendue, en donnant un dépôt d'iodate de protoxyde de fer, puis à l'ébullition, celui-ci se transforme en iodate de sesquioxyde avec mise en liberté d'iode ; le cuivre donne lieu à un phénomène tout à fait analogue, l'iodate cuivreux formé tout d'abord se changeant ensuite en iodate cuivrique en même temps que de l'iode est séparé ; l'attaque du mercure, très lente à froid, devient rapide quand on chauffe la liqueur, en donnant un mélange d'iodate et d'iodure : il est vraisemblable que, comme dans les cas précédents, il s'est d'abord formé un sel au minimum, l'iodate mercureux, qui, sous l'action de la chaleur, s'est transformé en sel au maximum d'oxydation, l'iodate mercurique, en produisant de l'iode qui s'est combiné avec le métal en excès.

L'argent, à peine attaqué à froid par une solution concentrée d'acide iodique, ne l'est que lentement à chaud, il se recouvre encore d'une couche blanche d'iodate d'argent

insoluble, tandis que de l'iode est mis en liberté ; cette même solution n'agit pas à froid sur le bismuth qui, à chaud, se recouvre d'un enduit blanc non soluble d'iodate de bismuth. Quant à l'étain, au plomb, au palladium, au platine, à l'or, ils n'ont aucune action sur l'acide iodique.

V. Acide azotique. — Exception faite de l'or, du titane, du platine et de quelques-uns de ses congénères, l'acide azotique attaque tous les métaux ; les uns donnent des azotates, les autres des acides insolubles dans l'acide azotique, et il se dégage en même temps un mélange de gaz qui sont les produits d'une réduction plus ou moins avancée de l'acide azotique : la concentration de l'acide joue un rôle considérable dans leur nature ainsi que dans leurs proportions relatives.

Acide concentré.— L'acide monohydraté, ou au moins très concentré, attaque les métaux avec un dégagement de chaleur souvent considérable, en donnant du peroxyde d'azote AzO^2, qui est le plus stable des composés oxydés de l'azote sous l'influence de la chaleur. Avec les métaux alcalins, l'action est tellement vive qu'elle peut être accompagnée d'une sorte d'explosion avec projections de l'acide et du métal en dehors du vase :

$$2\,(Az^2O^5, H^2O)_{liq.} + K^2_{sol.} = 2\,AzO^2_{gaz} + Az^2O^5, K^2O_{sol} + 2\,H^2O + 206^{cal.},2$$ [1]

Le cuivre, l'argent, le mercure, sont encore attaqués avec violence, mais l'action s'arrête très vite, à cause de l'insolubilité presque complète des azotates de ces métaux dans l'acide azotique concentré ; avec quelques précautions on peut plonger une lame de cuivre dans de l'acide monohydraté, à la température ordinaire, sans qu'il y ait attaque visible, l'azotate formé recouvrant, dès les premiers instants, la lame d'une mince couche d'enduit insoluble qui la préserve absolument du contact avec le liquide ; la réaction peut être arrêtée même quand la surface du métal est considérable : ainsi quand on verse de l'acide monohydraté sur de la limaille de cuivre il y

(1) — : 206,2 = 238,0 + 2 (— 1,7) + 2.69,0 — 2.83,2.

a tout d'abord un abondant dégagement de vapeurs rouges avec une élévation considérable de température qui favorise la dissolution de l'azotate, mais il ne tarde pas à cesser, ce sel formant bientôt une couche protectrice à la surface du métal.

Passivité de quelques métaux. — Quelques métaux, le fer, le nickel, le cobalt semblent ne pas être attaqués par l'acide monohydraté et de plus, quand ils ont été immergés dans cet acide, ils ont acquis la propriété singulière de ne plus se dissoudre dans l'acide étendu, ils sont devenus *passifs* ; un frottement suffit d'ailleurs à détruire cette passivité. M. Varenne a montré que le fer peut devenir passif quand il se recouvre d'une couche de bioxyde d'azote (oxyde azotique) qui le préserve du contact avec le liquide environnant. M. Le Châtelier a établi d'autre part que la passivité du fer s'accompagne de phénomènes particuliers.

Ce savant a constaté en effet que si, à la température ordinaire, on immerge du fer dans de l'acide azotique à divers degrés de concentration, tant que la densité de cet acide est supérieure à 1,21 environ, le fer étant absolument décapé et exempt d'oxyde, le métal se dissout lentement sans dégagement de gaz, le poids du fer diminue peu à peu et la liqueur neutralisée par la potasse donne un précipité de sesquioxyde de fer ; en même temps il se forme de l'azotate de fer, des traces d'ammoniaque et de l'oxyde azotique (AzO) qui restent en dissolution.

D'autre part la force électromotrice d'un couple fer-platine-acide azotique diminue brusquement quand on passe d'un acide dont la densité est inférieure à 1,25, à un acide dont la densité est plus grande que cette valeur. Enfin la température vient jouer un rôle important, l'attaque lente ayant lieu à 15 degrés, pour tout acide de densité supérieure à 1,21, tandis qu'à 60 degrés on n'obtient ce résultat qu'avec un acide dont la densité est au moins égale à 1,38.

Il résulterait de ces expériences que dans l'acide azotique le fer est attaqué d'une façon continue, mais suivant deux modes différents : l'un rapide accompagné d'un dégagement de

gaz, l'autre lent et sans dégagement gazeux; la passivité correspondrait à ce dernier mode et non pas à l'absence de dissolution du métal. Il est vraisemblable que l'attaque du fer par l'acide très concentré peut tantôt avoir lieu suivant les deux modes indiqués par M. Le Châtelier, tantôt être arrêtée par une couche de gaz comme dans les expériences de M. Varenne, en devenant alors extrêmement lente et qu'on a confondu, sous le même nom de passivité, des phénomènes différents ayant comme caractère commun la dissolution très lente du métal. J'ai montré, p. 330, que la passivité de l'aluminium dans l'acide azotique étendu est bien due uniquement à l'action d'une gaine gazeuse qui enveloppe le métal.

Acide moins concentré. — L'acide plus ou moins étendu agit de façons très différentes suivant son degré de concentration et la température à laquelle on opère; l'action sera d'autant plus facile, dans des conditions données, que le métal considéré sera plus oxydable, c'est-à-dire dégagera plus de chaleur en s'oxydant. L'acide plus étendu que l'acide quadrihydraté n'attaque plus à froid *l'argent*, et il faut élever la température pour que la dissolution de ce métal s'effectue avec dégagement de bioxyde d'azote; le *mercure* n'est dissous dans ces conditions qu'avec beaucoup de lenteur; sur le *plomb*, l'action est d'autant plus énergique que l'acide est plus concentré, mais elle est arrêtée très vite par l'insolubilité dans la liqueur du nitrate qui se dépose, aussi le maximum d'action a-t-il lieu avec une solution renfermant 29 % d'acide monohydraté et dont la densité est 1,176; si l'acide est plus concentré l'attaque est plus vive en principe, mais en réalité, elle décroît de plus en plus à cause de la diminution de la solubilité du nitrate. (Veley).

Avec le *cuivre* et l'acide très concentré, on obtient, avons-nous dit, un dégagement de peroxyde d'azote; si le liquide renferme plus d'eau, on voit apparaître de l'oxyde azotique (bioxyde d'azote), mais ce gaz n'est jamais pur et suivant la température et la concentration de l'acide on a toujours en même temps une certaine quantité d'oxyde azoteux (protoxyde

d'azote) et même d'azote qui lui sont mélangés. De plus des liqueurs acides de densité comprise entre 1,51 et 1,07 qui attaquent le cuivre à la température ordinaire sont sans action sur lui à — 15 degrés ; avec l'acide quadrihydraté étendu de son volume d'eau, on obtient du bioxyde d'azote presque pur, mais si la température s'élève au-delà d'une certaine limite la désoxydation va plus loin, le cuivre réduit le bioxyde d'azote à l'état de protoxyde et même d'azote (p. 397) qui apparaissent au nombre des produits de la réaction. Cette désoxydation est d'autant plus facile que le métal donne un oxyde plus exothermique ; le *zinc* par exemple, qui à froid, transforme en protoxyde, l'oxyde azotique au contact duquel on l'abandonne, donne du protoxyde d'azote en abondance et même de l'azote ; la réduction peut même aller, comme H. Sainte-Claire Deville l'a montré, jusqu'à la formation de l'ammoniaque, car les réactions :

$$10\,Zn + 2\,(Az^2O^5, 2\,H^2O) = 10\,ZnO + Az^2O^3(AzH^4)^2O_{diss.} + 658^{cal.},2 \quad (1)$$
$$8\,Zn + 2\,(Az^2O^5, 2\,H^2O) = 8\,ZnO + Az^2O^5(AzH^4)^2O_{diss.} + 932^{cal.},8 \quad (2)$$

(en prenant 3 calories environ comme quantité de chaleur dégagée, quand une molécule d'eau se combine à l'acide monohydraté pour donner $Az^2O^5,H^2O + H^2O$) sont fortement exothermiques ; l'expérience prouve en effet qu'en faisant agir sur du zinc des dissolutions acides dont on fait varier la température et la composition, on obtient des mélanges en proportions variables, d'azote, de protoxyde et de bioxyde d'azote, pendant qu'on trouve dans la liqueur de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque, sans qu'on puisse d'ailleurs jamais constater la présence de l'hydrogène dans les produits gazeux de la réaction.

Le *magnésium*, plus oxydable que le zinc, ne donnera que du protoxyde d'azote, presque pur ; le cadmium moins oxydable que le zinc, n'en donnera que très peu, et avec le

(1) — : 658,2 = 10.84,8 + 120.6 — 2.155,2.
(2) — : 932,8 = 8.84,8 + 164,8 — 2.155.2.

nickel on ne trouvera plus que des traces de ce gaz, en mettant bien entendu tous ces métaux dans des conditions identiques vis-à-vis la dissolution acide employée.

L'*aluminium* donnera des résultats du même ordre, mais on trouvera de l'hydrogène dans les produits de la réaction ; ce métal, en effet, décomposera l'acide azotique en donnant des composés oxydés de l'azote, mais les choses n'en resteront pas là, car il est capable de s'oxyder aux dépens de l'eau à la température ordinaire, et si la décomposition paraît en général ne pas avoir lieu, c'est qu'elle est immédiatement arrêtée par une couche d'alumine qui supprime le contact avec ce liquide ; or j'ai montré que celle-ci peut se dissoudre dans les sels neutres aluminiques en formant des sels basiques, et dans ce cas le métal n'étant plus protégé contre le contact de l'eau, continue de la décomposer. L'aluminium mis dans une dissolution d'un de ses sels neutres, donne donc lieu à un dégagement d'hydrogène en même temps que le sel neutre se change en sel basique et c'est précisément ce qui a lieu ici : au contact de la solution de nitrate d'alumine formée il décompose l'eau, dégage de l'hydrogène et donne de l'alumine qui, se combinant au sel neutre, forme de l'azotate basique Az^2O^5, $4Al^2O^3$, $10H^2O$ qui se dépose. A froid, cette action est très lente, mais si l'on vient à chauffer une solution d'azotate d'alumine avec des lames d'aluminium, on ne tarde pas à voir des bulles d'hydrogène se dégager de tous les points de sa surface.

Le degré d'oxydation d'un métal peut varier avec la concentration de l'acide et l'on peut avoir pour cette raison des produits très différents suivant les circonstances ; le *fer*, plongé dans de l'acide étendu, de densité 1,034, ne donne que de l'azotate de protoxyde mélangé avec de l'azotate d'ammoniaque ; si, la concentration augmentant, la densité s'élève à 1,073, on voit apparaître un peu d'azotate de sesquioxyde, et l'on n'obtient plus que ce dernier sel avec un acide dont la densité est supérieure à 1,115.

De même le *molybdène* qui, lorsqu'il est en excès dans de l'acide étendu, se change en azotate, se transforme en acide

molybdique au contact d'un excès d'acide concentré ; l'*antimoine* qui, dans l'acide concentré et froid, passe à l'état d'oxyde intermédiaire Sb^2O^5, $Sb^2O^3 = Sb^4O^8$, donne de l'acide antimonique quand la température est plus élevée.

L'*étain* donne lieu à des observations analogues ; à zéro, l'acide ordinaire étendu de deux fois son volume d'eau, ou plus dilué, le dissout à l'état d'azotate stanneux et la liqueur jouit de toutes les propriétés réductrices des sels de protoxyde d'étain. L'acide étendu de son volume d'eau dissout l'étain à l'état d'azotate stannique, la liqueur finit par devenir sirupeuse et l'addition d'acide azotique y détermine alors la précipitation de l'azotate stannique, peu soluble dans l'acide en excès.

Enfin l'acide ordinaire non étendu oxyde l'étain en donnant un précipité blanc d'azotate stannique entièrement soluble dans l'eau, quand on le débarrasse de l'acide en excès. Mais cet azotate dans lequel le bioxyde d'étain joue le rôle d'une base très faible, est essentiellement décomposable par l'eau, et en raison de ce fait, il ne tarde pas à se dédoubler en acide stannique et azotate basique d'étain à mesure que la concentration de l'acide diminue ou que la température s'élève ; aussi la dissolution obtenue avec l'acide ordinaire étendu de son volume d'eau se prend-elle en masse gélatineuse quand on lui ajoute de l'eau, et souvent même spontanément ; de même le précipité blanc que l'étain donne dans l'acide ordinaire, cesse d'être entièrement soluble dans l'eau quand on lui fait subir des lavages et il laisse un mélange d'acide stannique avec une très petite quantité d'acide métastannique ; comme la transformation du premier en le second, dans la liqueur, ne devient jamais complète il en résulte qu'on n'obtient jamais de l'acide métastannique pur en faisant réagir de l'acide azotique sur l'étain (Engel).

Acide très étendu. — L'acide azotique très étendu n'est plus décomposé que par les métaux très oxydables ; la dissolution se fait lentement à la température ordinaire et sans dégagement d'aucun gaz. L'étain donne de l'azotate stanneux en même temps que de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque ;

le zinc se comporte d'une façon analogue ; le fer donne de l'azotate de protoxyde mêlé d'azotate ammoniacal. La réaction dominante est alors la réduction de l'acide azotique avec formation d'un oxyde métallique et d'un mélange d'azotate et d'azotite ammoniacaux, la quantité d'ammoniaque fournie ne paraissant pas dépendre du degré plus ou moins grand de concentration de l'acide étendu : en faisant agir du zinc sur des dissolutions contenant, par litre, depuis deux jusqu'à vingt millièmes d'acide azotique anhydre, H. Sainte-Claire Deville a trouvé $0^{gr.},825$ d'ammoniaque dans un litre de la plus étendue ; $0^{gr.},826$ dans un litre de la plus concentrée. Quant aux métaux peu oxydables, ils n'agissent plus, et en effet, avec l'argent, par exemple, on aurait, pour des acides de concentrations différentes :

$$6\,Ag + 4\,(Az^2O^5, H^2O)_{liq.} = 3\,(Ag^2O,\ Az^2O^5)_{sol} + 2\,AzO + 4\,H\ O + 72^{cal.},2$$ (1)

$$6\,Ag + 4\,(Az^2O^3, H^2O + 4H^2O)_{liq.} = 3\,(Ag^2O,\ Az^2O^5)_{diss.} + 2\,AzO + 20\,H^2O + 29^{cal.},6$$ (2)

$$6\,Ag + 4\,Az^2O^5_{diss.} = 3\,(Ag^2O,\ Az^2O^5)_{diss.} + 2\,AzO - 19^{cal.},6$$ (3)

On voit que la réaction, très exothermique avec de l'acide monohydraté, l'est beaucoup moins avec de l'acide à 5 H^2O et devient notablement endothermique avec de l'acide dilué.

En définitive, les résultats de l'action de l'acide azotique sur les métaux sont complexes ; cela tient en partie aux réactions secondaires que le métal, en présence de l'eau, est capable de donner avec les premiers produits de la désoxydation de l'acide azotique ; la réduction sera d'autant plus complète et d'autant plus facile que le métal considéré aura une chaleur d'oxydation plus considérable. Le degré plus ou moins avancé de dilution de l'acide interviendra en raison du nombre de calories que dégage l'acide concentré en s'unissant à plus ou moins d'eau, puis en permettant, ou en empêchant la dissolution de l'azotate qui prend naissance ; enfin la température à laquelle s'élèvera le mélange des

(1) — : 72,2 = 3.57,4 + 2. (— 21,6) + 4.69,0 — 4.83,2.
(2) — : 29,6 = 3.46,0 + 2. (— 21,6) + 20.69,0 — 4 (83,2 + 4.69.0 + 4,6).
(3) — : 19,6 = 3.46,0 + 2. (— 21,6) + 4.23,6.

corps qui réagissent, facilitant, d'autant mieux qu'elle est plus haute, la réduction des composés oxydés de l'azote par les métaux, interviendra aussi pour modifier, sinon la nature, au moins les proportions des produits gazeux qui se dégagent.

VII. Acide phosphorique. — L'action des dissolutions d'acide phosphorique sur les métaux, n'a pas été examinée en détails; il est clair que cet acide dissout les métaux qui décomposent l'eau à la température ordinaire, mais en dehors des métaux alcalins l'action est presque immédiatement entravée, à cause de l'insolubilité des phosphates formés, dans l'eau et dans les dissolutions d'acide phosphorique.

VIII. Acide arsénique. — Ses dissolutions donnent lieu à un dégagement d'hydrogène au contact du fer et du zinc ; son action n'a pas été étudiée plus que celle de l'acide phosphorique.

IX. Acide borique. — L'acide borique est un acide peu énergique dont les dissolutions n'attaquent que les métaux susceptibles de décomposer l'eau par eux-mêmes, il se forme alors des borates peu solubles en général. A chaud l'acide borique fondu est réduit complètement par les métaux dont les oxydes sont très exothermiques; ainsi le magnésium donne une vive réaction en mettant le bore en liberté :

$$Bo^2O^3 + 3\,Mg = 3\,MgO + 2\,Bo + 157{,}6^{cal.}$$ (1)

les métaux alcalins fondus avec de l'acide borique le décomposeront également ; la réaction :

$$Bo^2O^3 + 6\,K = 3\,K^2O + 2\,Bo + 22{,}0^{cal.}$$ (2)

est à la vérité peu exothermique, mais en réalité la potasse formée s'unit avec une partie de l'acide borique en dégageant une quantité notable de chaleur qui augmente le nombre de calories mises en jeu ; l'aluminium le réduit au rouge :

$$Bo^2O^3 + 2\,Al = Al^2O^3 + 2\,Bo + 121^{cal.} \text{ environ}$$ (3)

(1) — : 157,6 = 3.143,4 — 272,6.
(2) — : 22,0 = 3.98,2 — 272,6.
(3) — : 121 environ = 393 environ — 272,6.

un mélange de 54 parties d'aluminium en poudre avec 70 d'acide borique, fondu et pulvérisé, que l'on allume en un point avec le dard du chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, continue de brûler avec un vif éclat; de plus une partie du bore séparé s'unit au métal pour former du borure d'aluminium. Mais déjà le zinc sera sans action car il donnerait lieu à une action endothermique :

$$Bo^2O^3 + 3\,Zn = 3\,ZnO + 2\,Bo - 18{,}2^{cal.}$$ [1]

et il en sera de même pour les métaux dont la chaleur d'oxydation est inférieure à la sienne.

X. Acide silicique. — Cet acide, insoluble dans l'eau, ne peut être attaqué par les métaux que sous l'influence de la chaleur, et comme un atome d'oxygène en s'unissant au silicium dégage environ 90 calories, il ne pourra lui être enlevé que par les métaux dont la chaleur d'oxydation, rapportée à un atome d'oxygène, sera supérieure à ce nombre.

Le magnésium qui dégage $143^{cal.},4$ en se changeant en magnésie devra donc réduire aisément l'acide silicique et en effet quand on en mélange deux atomes avec une molécule de silice, et que ces substances bien pulvérisées sont chauffées au four Perrot, il se manifeste bientôt une réaction très vive et du silicium se trouve isolé. Lorsqu'on chauffe un mélange de sable et de magnésium en poudre, la silice est réduite avec incandescence et, suivant les proportions employées, on obtient du silicium pur, ou mélangé à du siliciure de magnésium.

Un atome d'oxygène en s'unissant avec de l'aluminium dégage environ 131 calories; l'aluminium réduira donc aussi la silice, et en effet M. Vigouroux a utilisé cette réaction pour préparer du silicium; lorsqu'on chauffe progressivement un mélange intime de 3 molécules de silice en poudre avec 4 atomes d'aluminium, il se manifeste, vers 800 degrés, une vive incandescence et l'on obtient une matière pulvérulente, marron clair, de laquelle on peut extraire du silicium amorphe.

(1) — : 18,2 = 3.84,8 — 272,6.

Un mélange d'aluminium et de silice donne une réaction moins brillante que l'acide borique; la masse ne continue à brûler d'elle-même que si elle a été bien allumée avec le chalumeau.

Avec les métaux alcalins la réaction sera plus difficile; on a en effet :

$$SiO^2 + 4\,Na = 2\,Na^2O + Si - 0^{cal.},2 \quad (1)$$
$$SiO^2 + 4\,K = 2\,K^2O + Si - 16^{cal.},8 \quad (2)$$

réactions moins exothermiques que les précédentes, mais comme les alcalis formés se combinent avec une partie de la silice pour faire des silicates, la chaleur mise en jeu est augmentée de celle qui provient de la formation de ces silicates, ce qui rend la réduction plus facile, et en effet le potassium et le sodium décomposent l'acide silicique en mettant du silicium amorphe en liberté ; les métaux alcalino-terreux donneraient lieu à une réduction du même genre. Il est vraisemblable qu'à température élevée le manganèse décomposerait partiellement la silice, car on aurait :

$$SiO^2 + 2\,Mn = 2\,MnO + Si + 2^{cal.},2 \quad (3)$$

cette réaction n'a pas été essayée. Les autres métaux ne sauraient décomposer la silice, puisqu'en se combinant à son oxygène ils dégageraient beaucoup moins de chaleur que ne le fait le silicium.

XI. Acide carbonique. — La décomposition de l'acide carbonique peut être plus ou moins complète suivant les circonstances ; quand le métal est très oxydable on observe la mise en liberté du carbone, et parfois une partie du gaz carbonique se combine avec l'oxyde produit. Le potassium, par exemple, chauffé dans un courant de ce corps, prend feu en donnant un mélange de carbonate de potasse et de charbon :

$$3\,CO^2 + 4\,K = 2\,(CO^2,K\,O) + C + 274^{cal.},8 \quad (4)$$

(1) — : — 0,2 = 2.89,9 — 179,6.
(2) — : 16,8 = 2.98,2 — 179,6.
(3) — : 2,2 = 2.90,9 — 179,6.
(4) — : 294,8 = 2.278,8 — 3.94,3.

Le sodium fait de même, et le magnésium agit au rouge en mettant du charbon en liberté.

A température peu élevée, les métaux alcalins peuvent opérer une décomposition moins complète ; si on fait passer un courant de gaz carbonique sur du sodium mélangé de sable bien sec qui modère la réaction, le métal absorbe l'acide carbonique vers 350 degrés ; on agite alors pour éviter tout échauffement local et on continue à chauffer doucement puis on abandonne la masse à l'air humide pour oxyder le sodium en excès, et enfin on la traite par l'eau qui lui enlève de l'oxalate de soude. D'autre part, de l'acide carbonique saturé d'humidité, abandonné vers 30 à 40 degrés en contact avec des lames minces de potassium est peu à peu réduit en donnant un mélange de carbonate et de formiate de potasse :

$$3\,CO^2 + 4\,K + H^2O_{gaz} = CO^3K^2_{sol.} + 2\,CO^2HK_{sol.} + 255^{cal.},6 \quad (1)$$

L'aluminium se comporte également comme un réducteur énergique, il suffit de chauffer jusqu'au rouge de la poudre de ce métal dans un courant de gaz carbonique sec pour que la décomposition de ce dernier soit complète :

$$3\,CO^2 + 4\,Al = 2\,Al^2O^3 + 3\,C + 494^{cal.},8 \quad (2)$$

Il y a souvent incandescence et le carbone se combine, au moins en partie, à l'aluminium car le produit de la réaction bouilli avec de l'eau, dégage de grandes quantités de méthane pur.

Avec les métaux dont les oxydes sont moins exothermiques comme le zinc et le fer, le gaz carbonique est seulement ramené à l'état d'oxyde de carbone :

$$CO^2 + Zn = ZnO + CO + 16^{cal.},6 \quad (3)$$

Une spirale de fer rougie par un courant électrique dans une atmosphère d'acide carbonique le transforme partiellement en oxyde de carbone, et des fils de fer chauffés au rouge dans un courant du premier gaz donnent de l'oxyde de carbone et du protoxyde de fer noir, brillant, attirable à l'aimant :

$$CO^2 + Fe = Fe\,O + CO - 7^{cal.},0 \quad (4)$$

(1) — : 255,6 = 278,8 + 2.164,0 — 3.94,3 — 58,3.
(2) — : 494,8 = 2.393,0 — 3.97,6.
(3) — : 16,6 = 84,8 + 26,1 — 94,3.
(4) — : — 7,0 = 65,7 + 26,1 — 94,3.

Cette réaction faiblement endothermique est plus difficilement réalisable que la précédente et ne se produit qu'à une température élevée, à laquelle les nombres qui nous ont servi à faire le calcul ne sont plus applicables.

A froid, le fer décompose l'acide carbonique humide en donnant de l'hydrogène et du carbonate de protoxyde de fer. Si l'on introduit du fer porphyrisé dans de l'eau saturée d'acide carbonique, le métal est attaqué à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène et formation de carbonate ferreux ; aussi la solution se trouble-t-elle à l'air en déposant de l'hydrate de peroxyde de fer :

$$CO^2_{\text{dissous}} + H^2O + Fe = CO^2, FeO_{\text{sol.}} + H^2 + 9^{\text{cal.}},4$$ (1)

en réalité, il n'y a pas ici décomposition de l'acide carbonique dissous, mais décomposition de l'eau, rendue plus facile en raison de la formation du carbonate ferreux qui rend la réaction plus exothermique que la décomposition de l'eau pure par le fer.

Quant aux métaux dont l'oxyde est formé avec un faible dégagement de chaleur, ils n'agissent pas, même au rouge, sur le gaz acide carbonique ; tels sont le mercure, le cuivre, l'argent.

SECONDE SECTION. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES BASES

I. Oxydes métalliques. — En principe, un métal décomposera un oxyde métallique toutes les fois qu'il pourra former avec l'oxygène un oxyde plus exothermique que le premier; Le *magnésium* qui est le métal dont la chaleur d'oxydation (+ 143,4) est la plus grande, décomposera une grande quantité d'oxydes ; il ramène facilement à l'état de métal les oxydes alcalino-terreux, ceux de fer, de chrome, d'aluminium, de titane, etc., avec la chaux par exemple, le calcium sera isolé, mais il restera mélangé intimement avec la magnésie formée,

(1) — : 9,9 = 178,8 — 99,9 — 69,0.

sans pouvoir en être séparé; nous avons signalé (p. 295) les propriétés qu'a ce métal divisé d'absorber l'azote et de pouvoir servir par suite à la préparation de l'argon ; la baryte donne lieu à une réaction très vive et un mélange de cet oxyde avec de la poudre de magnésium peut amorcer un grand nombre de réactions.

En raison de son énorme chaleur d'oxydation, l'aluminium est un réducteur énergique ; un mélange de ce métal en poudre et de bioxyde de baryum, s'enflamme avec une allumette et brûle avec vivacité. Goldschmidt à basé sur ces phénomènes de réduction un procédé de préparation des métaux à l'aide de leurs oxydes : il consiste, en principe, à mélanger en proportions convenables l'aluminium en poudre avec l'oxyde à réduire, une petite cartouche formée de poudre d'aluminium et d'un oxyde facile à décomposer, tel que le bioxyde de baryum, est incorporée à la masse, et un fil de magnésium englobé dans le tout sert de mèche ; l'inflammation de celui-ci provoque la combustion de la cartouche, puis du mélange, et en maintenant l'oxyde en excès on peut obtenir de la sorte une température d'environ 3000° ; le fil de magnésium suffit parfois du reste, à provoquer l'inflammation du mélange sans cartouche ; on a pu obtenir ainsi du manganèse, du chrome en lingots pesant jusqu'à 60 kilog. et d'autres métaux réfractaires.

En mélangeant non de la poudre, mais des grains d'aluminium fractionnés entre les tamis 20 et 30, avec l'oxyde à réduire et enflammant le mélange à l'aide de poudre d'aluminium mêlée à du bioxyde de baryum ($BaO^2 + Al$). M. L. Guillet a réduit avec facilité les acides tungstique et molybdique, les oxydes de titane, d'étain, de fer, de manganèse, et a pu préparer des alliages cristallisés, formés par le métal réduit avec l'aluminium en excès.

D'après M. Pionchon, l'aluminium décomposerait son oxyde lui-même ; un mélange d'alumine et de 4 parties de métal en poudre, réagit avec un très vif éclat en donnant un oxyde inférieur Al^2O.

Le *lithium*, qui, en se combinant avec un atome d'oxygène, dégage $141^{cal.},2$, sera un réducteur presque aussi

énergique que le magnésium ; viennent ensuite les *métaux alcalins* qui décomposeront entièrement la plupart des oxydes ; avec le sodium, on aura par exemple :

$$4\,Na^2 + Fe^3\,O^4 = 4\,Na^2\,O + 3\,Fe + 88^{cal.},8 \quad (1)$$

Le *zinc* réduit encore beaucoup d'oxydes moins exothermiques que le sien, ceux de cuivre et de plomb par exemple, et le fer à son tour décomposera l'oxyde de plomb :

$$2\,Fe + 3\,PbO = Fe^2O^3 + 3\,Pb + 43^{cal.},2 \quad (2)$$

Le *titane* brûle vivement en s'oxydant, quand on le chauffe avec du minium ou de l'oxyde de cuivre, et la matière est projetée vivement hors du tube dans lequel la réaction s'effectue.

— A côté de ces phénomènes simples, il y a lieu de considérer encore des actions secondaires dont il importe de tenir compte dans le calcul de la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction :

1° Le métal isolé peut se combiner avec un excès du métal réducteur pour donner un alliage, et les calories dégagées par l'union des deux métaux concourent à rendre la réaction plus exothermique : c'est ce qui a lieu par exemple quand on réduit de l'oxyde de cuivre par du zinc en excès.

2° L'oxyde formé par le métal réducteur peut se combiner avec une partie de l'oxyde considéré et donner un composé exothermique; on observe ce phénomène quand on décompose par exemple l'oxyde de zinc par le potassium.

Au nombre des réactions secondaires intéressantes qui permettent de constater la décomposition d'un oxyde par un métal, nous considérerons l'action des amalgames alcalins; la potasse en solution est décomposée par l'amalgame de sodium avec formation de soude et d'amalgame de potassium, quoique la chaleur de formation de la potasse dissoute l'emporte sur celle de la soude en dissolution. Le fait tient à ce que la chaleur de formation de l'amalgame cristallisé $Hg^{12}K$ qui est $34^{cal.},6$ l'emporte sur celle de l'amalgame Hg^6Na qui est égale

(1) — : 88,2 = 4.89,9 — 270,8.
(2) — : 42,2 = 195,6 — 3.50,8.

à $21^{cal.},9$ d'une quantité égale à $12^{cal.},7$, tandis que la chaleur de formation de la potasse surpasse, en sens inverse, et de $20^{cal.},3$ celle de la soude (oxydes dissous) ; il en résulte que dans l'amalgame la chaleur d'oxydation du potassium étant réduite à $165,2 - 2.34,6 = 96,0$ et celle du sodium à $144,9 - 2.21,9 = 101,1$ les affinités relatives des métaux pour l'oxygène, en présence de l'eau se trouvent renversées dans leurs amalgames, et l'on a :

$$K^2O_{\text{diss.}} + 2\,(Hg^6Na) + 12\,Hg = Na^2O_{\text{diss.}} + 2\,(Hg^{12}K) + 5^{cal.},1$$ [1]

équation qui rend compte de la décomposition de la potasse par l'amalgame de sodium.

II. Gaz ammoniac. — Nous pouvons mettre ce corps ainsi que le phosphure gazeux d'hydrogène au nombre des substances basiques, puisqu'ils se combinent directement avec les hydracides, et examiner actuellement l'action qu'ils exercent sur les métaux.

L'ammoniac, en agissant sur les métaux, peut donner tantôt des combinaisons dans lesquelles le métal considéré s'ajoute simplement à l'ammoniac, tantôt des azotures; tantôt enfin les produits de décomposition de ces corps.

L'action de l'ammoniac sur les métaux alcalins a été étudié d'une manière complète par M. Joannis, qui a constaté que le *potassium* et le *sodium* se dissolvent dans le gaz ammoniac liquéfié ; si pour un atome de métal alcalin on met une vingtaine de molécules d'ammoniac, on voit, en faisant le vide, que la pression du gaz ammoniac diminue rapidement à mesure qu'on en enlève, puis qu'à partir d'un certain moment cette pression devient constante ; à zéro la composition correspond alors, pour le sodium, à $Na + 5,3\,AzH^3$, mais cette composition varie avec la température à laquelle on opère.

En enlevant plus de gaz le liquide laisse bientôt déposer un corps solide qui a la même composition que lui ; il est rouge plus intense que le cuivre et la pression constante, observée précédemment, peut être considérée comme la ten-

(1) — : $5,1 = 144,9 + 2.34,6 - 165,2 - 2.21,9$.

sion de l'ammoniac liquide saturé de ce corps solide; quand après avoir enlevé peu à peu du gaz ammoniac il n'en reste plus en présence qu'une molécule pour un atome de métal il n'y a plus de liquide et l'appareil dans lequel se fait l'expérience ne contient plus que du potassium-ammonium ou du sodium-ammonium solides AzH^3K et AzH^3Na; ces composés sont peu exothermiques :

$$AzH^3{}_{liq.} + Na_{sol.} = AzH^3Na_{sol.} + 0^{cal.},8$$
$$AzH^3{}_{liq.} + K_{sol.} = AzH^3K_{sol.} + 1^{cal},9$$

aussi se décomposent-ils à la température ordinaire en perdant de l'hydrogène et donnant des produits de substitution du métal alcalin à une partie de l'hydrogène de l'ammoniac; avec le sodium il reste de l'amidure AzH^2Na qui se dépose en petits cristaux blancs.

L'action du gaz ammoniac sur les métaux alcalins à la température ordinaire ou à température plus élevée, ne donnera donc plus des *ammoniures* par addition du métal alcalin aux éléments de l'ammoniac, mais des *amidures* produits de substitution, avec dégagement d'hydrogène; si par exemple on chauffe du sodium dans une cornue de fer et qu'on fasse passer sur ce métal maintenu entre 300° et 400° un courant de gaz ammoniacal pur et sec, il se dégage de l'hydrogène; en laissant refroidir dans l'ammoniac on obtient, quand toute production d'hydrogène a cessé, une masse blanche, translucide, à structure cristalline, qui est de l'amidure de sodium $Az\,H^2\,Na$; la substitution n'ira pas au delà et ne donne pas les composés $AzH\,Na^2$ ou $Az\,Na^3$ (Titherley).
L'équation suivante montre que la décomposition du sodium-ammonium en donnant de l'amidure est exothermique et que par conséquent c'est bien cet amidure qui doit prendre naissance à température élevée :

$$AzH^3\,Na_{sol.} = AzH^2\,Na_{sol.} + 15,6^{cal.}$$ (de Forcrand).

Le *lithium* donne lieu à une réaction du même genre ; ce métal, doucement chauffé dans un courant de gaz ammoniac, fond et s'altère à la surface, la masse se boursouffle, devient incandescente et en même temps il se dégage de l'hydrogène ;

au bout de quelques minutes l'action s'arrête et il faut chauffer au-delà de 400 degrés pour maintenir la masse en fusion ; on arrive ainsi à transformer tout le métal en amidure AzH^2Li dont une partie se sublime à l'état de poudre blanche, tandis que l'autre reste dans la nacelle sous la forme d'une masse incolore formée de belles aiguilles transparentes fondant de 380° à 400°, et moins volatile que les amidures de potassium et de sodium (Titherley).

En exposant du calcium à l'action d'un courant de gaz ammoniac à 15 degrés, M. Moissan l'a vu se changer avec élévation de température, en un composé solide qui prend feu à l'air ; au contact de l'ammoniac liquide, il se dissout peu et donne du calcium-ammonium $(AzH^3)^4Ca$, facilement décomposable à la température ordinaire, en perdant de l'hydrogène et du gaz ammoniac et laissant des cristaux transparents de l'amidure $(AzH^2)^2Ca$.

Avec le *magnésium* on n'obtient plus rien d'analogue ; le métal en poudre étant chauffé dans un tube de verre traversé par un courant de gaz ammoniac bien sec et bien privé d'air, on porte progressivement la température jusqu'au rouge sombre ; la réaction commence tout à coup en un point avec une vive incandescence, s'accomplit rapidement et donne lieu à un dégagement d'hydrogène ; le tube une fois refroidi renferme une masse poreuse, légère, jaune verdâtre de l'azoture Mg^3Az^2 (Merz).

Lorsqu'on chauffe du *cuivre* ou du *fer* au rouge sombre dans un courant de gaz ammoniac, ces métaux augmentent de poids d'une manière très sensible, mais quand on opère au rouge vif cette augmentation n'a plus lieu ; dans ce dernier cas, les métaux ont changé complètement de propriétés et de structure, ils sont devenus cristallins, ternes et très cassants. Quand on opère avec des fils de cuivre de 1 à 2 millimètres de diamètre, il peut arriver qu'après l'opération ils se soient modifiés de manière à conserver, suivant leur axe, un noyau de cuivre tel qu'il a été introduit, recouvert d'un manchon de cuivre cristallin et cassant qui s'en sépare aisément ; il est probable que ces métaux se sont changés en azotures à basse température, comme semble l'indiquer l'aug-

mentation de poids constatée au rouge sombre, et que les azotures très peu stables se décomposent, dans des circonstances presque identiques à celles de leur formation, en laissant comme produit de leur destruction un métal dont la structure et l'ensemble des propriétés diffèrent considérablement de celles du métal fondu.

L'argent, l'or, le platine n'éprouvent aucune modification, quand on les chauffe dans un courant de gaz ammoniac.

III. Phosphure gazeux d'hydrogène. — Ce gaz, formé à partir de ses éléments avec le faible dégagement de $4^{cal.},9$, est peu stable et se décompose facilement sous l'action de la chaleur ; il est sans action sur les métaux à la température ordinaire, et quand on chauffe il donne au-dessous de 700° des vapeurs de phosphore, de sorte que son action se ramène à celle que le phosphore exerce sur les matières métalliques.

TROISIÈME SECTION.

ACTION DES MÉTAUX SUR LES CORPS COMPOSÉS NEUTRES

Action de l'eau sur les métaux.

Un grand nombre de métaux peuvent décomposer l'eau, soit à froid, soit à température plus ou moins élevée ; à froid, la décomposition aura lieu quand la réaction :

$$M + H^2O = MO + H^2 + [q - 69^{cal.},0]$$

sera exothermique, et lorsque la quantité $q - 69$ sera positive, la décomposition sera d'autant plus facile que ce nombre sera plus grand. Aussi les métaux alcalins et alcalino-terreux s'oxydent-ils immédiatement au contact de l'eau froide ; quand on opère en présence d'un excès de ce liquide, il faut d'ailleurs tenir compte de la chaleur d'hydratation de l'oxyde formé : en présence de la quantité d'eau théoriquement nécessaire pour oxyder le métal, on aurait :

$$K^2 + H^2O = K^2O + H^2 + 29^{cal.},2 \ (1)$$
$$Mg + H^2O = MgO + H^2 + 74^{cal.},4 \ (2)$$

tandis qu'en présence d'eau en excès comme :

$$K^2 + H^2O + Eau = K^2O_{\text{dissoute}} + H^2 + 96^{cal.},2 \ (3)$$
$$Mg + H^2O + Eau = MgO, H^2O_{\text{solide}} + H^2 + 79^{cal.},8 \ (4)$$

on voit que dans le premier cas c'est le magnésium qui devra décomposer l'eau avec le plus d'énergie, tandis que ce sera le potassium dans le second. Cependant, outre l'hydratation de l'oxyde, il faut envisager aussi sa nature ; la potasse soluble dans l'eau laissera toujours le contact parfait entre ce liquide et le potassium ; la magnésie, insoluble au contraire, recouvre le magnésium d'une couche presque imperméable, aussi, quoique son oxyde soit plus exothermique que la potasse, le magnésium ne s'oxyde que lentement, à l'air humide ou dans l'eau et l'action ne devient vive que si l'on augmente beaucoup la surface du métal. Quand on fait passer un courant lent de vapeur d'eau sur du magnésium en poudre placé dans un tube de verre préalablement chauffé, le métal devient faiblement incandescent en donnant lieu à un dégagement tranquille d'hydrogène ; si alors on augmente de beaucoup la rapidité du courant de vapeur d'eau, le magnésium brûle avec une lumière éblouissante, l'hydrogène se dégage tumultueusement, et le plus souvent le tube se brise à cause de la brusque élévation de température qui se produit. (Rosenfeld).

La chaleur d'oxydation de l'aluminium étant de 131 calories par atome d'oxygène, ce métal devrait exercer sur l'eau une action très énergique ; il n'en est cependant rien, et il a été regardé pendant longtemps comme inaltérable par l'eau ; l'absence d'action doit être attribuée à l'insolubilité dans l'eau de l'alumine qui forme une sorte de vernis imperméable à la surface du métal. En effet, si l'on introduit dans l'eau un

(1) — : 29,2 = 98,2 — 69,0.
(2) — : 74,4 = 143,4 — 69,0.
(3) — : 96,2 = 165,2 — 69,0.
(4) — : 79,8 = 217,8 — 2.69,0.

sel d'alumine soluble, qui possède, comme je l'ai montré, la propriété de dissoudre l'alumine à chaud, en donnant un sel basique (formé à partir du sel neutre et de l'oxyde, avec un dégagement de chaleur extrêmement faible d'ailleurs), la décomposition de l'eau par le métal s'effectue. En faisant bouillir des lames d'aluminium dans une dissolution de ses sulfate, azotate, chlorure, etc., on observe un dégagement actif d'hydrogène, car la réaction est fortement exothermique par le seul fait de l'oxydation du métal aux dépens de l'eau, et la dissolution de l'aluminium ne prend fin que lorsqu'il se forme un sel basique insoluble ou peu soluble qui, venant à se déposer sur la lame, la recouvre à son tour d'une nouvelle couche imperméable qui supprime le contact avec l'eau. Ainsi donc avec l'aluminium, comme avec le magnésium et quelques autres métaux, si la décomposition de l'eau ne se fait pas avec énergie, c'est en raison d'une cause purement accidentelle ; c'est parce qu'il se forme un enduit plus ou moins imperméable qui, s'opposant mécaniquement au contact du métal et de l'eau, ralentit considérablement les réactions, et peut même les empêcher tout à fait de se produire.

— Quand l'écart thermique entre les chaleurs de formation de l'oxyde et de l'eau diminue, les oxydes étant d'ailleurs insolubles ou peu solubles, la réaction ne s'opère plus qu'avec un métal très divisé présentant une surface énorme, où à condition d'élever la température. Ainsi le zinc semble ne pas agir sur l'eau à la température ordinaire, ni même à l'ébullition, et cependant on a :

$$Zn + H^2O = ZnO + H^2 + 15^{cal},8$$ [1]

en réalité de la poudre de zinc humectée d'eau la décompose même à froid, et à chaud le dégagement d'hydrogène est assez rapide ; il se peut du reste que l'adhérence de la couche d'oxyde à une lame de zinc soit plus forte qu'elle ne l'est aux grains de poudre. Le manganèse qui s'altère lentement à l'air humide n'attaque l'eau, que très lentement aussi, à froid tandis qu'à 100 degrés la réaction est énergique ; le

(1) — : 15,8 = 84,8 — 69,0.

titane se comporte à peu près comme le manganèse et donne un abondant dégagement d'hydrogène à 100 degrés.

La limite des métaux qui ne décomposent pas l'eau à froid est d'ailleurs très difficile à préciser, d'abord à cause du ralentissement des réactions qui finit par les rendre presque insensibles, en second lieu parce que l'état physique de l'hydrogène déplacé et celui du métal ne sont pas les mêmes, circonstance qui diminuerait de 4 à 5 calories la chaleur de formation de l'eau, si on l'envisageait à partir de l'hydrogène solide ; en troisième lieu enfin parce que la chaleur d'oxydation d'un métal varie avec l'ensemble de ses propriétés, suivant que ce métal est à un degré plus ou moins avancé de polymérisation (p. 131).

En considérant l'hydrogène et l'eau à l'état de gaz, le métal et son oxyde à l'état solide, la chaleur de formation de l'eau est égale à $58^{cal.},3$. Dès lors le cadmium (66,3), le cobalt (64,1), le nickel (61,5) sont des métaux très voisins de la limite à laquelle l'eau est décomposée avec formation d'oxyde, aussi ne la décomposent-ils pas à froid mais seulement vers le rouge ; le tungstène, le molybdène se comportent de même en donnant une réaction plus complexe, car outre l'hydrogène, on obtient un mélange d'acides tungstique et molybdique avec des oxydes inférieurs. Ces résultats sont conformes à la remarque générale d'après laquelle le travail préliminaire qui détermine une réaction envisagée dans une série de corps analogues, doit être d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que la chaleur dégagée par la réaction elle-même est moindre.

Lorsque dans l'équation :

$$M + H^2O = MO + H^2 + [q - 69^{cal.},0]$$

la quantité entre parenthèses est négative, la réaction est impossible, elle ne peut avoir lieu que lorsqu'à la suite d'une élévation de température ou de l'intervention d'une énergie étrangère, elle sera devenue positive, et comme aux températures élevées, la variation des chaleurs spécifiques n'est pas connue avec exactitude non plus que celle des chaleurs de combinaison, la prévision des résultats devient fort difficile.

La dissociation de la vapeur d'eau et celle des oxydes métalliques vient encore les compliquer : si l'on fait passer au rouge blanc de la vapeur d'eau sur du cuivre, de l'argent, du plomb, du bismuth, de l'antimoine, on observe la formation d'hydrogène et ces métaux paraissent décomposer l'eau, quoique leur chaleur d'oxydation soit bien inférieure à celle de l'hydrogène ; il n'en est rien en réalité, c'est l'énergie calorifique qui,dissociant la vapeur d'eau, produit l'hydrogène et les métaux ne servent qu'à empêcher la recombinaison des éléments séparés: l'argent, en dissolvant une certaine quantité d'oxygène, ce qui rend libre la proportion d'hydrogène correspondante, les autres en formant avec l'oxygène séparé des oxydes difficilement décomposés par la chaleur et qui échappent, partiellement au moins, à la réduction par l'hydrogène, grâce au courant de vapeur d'eau qui l'entraîne à mesure qu'il se produit. C'est un phénomène du même ordre qu'on observe dans la fameuse expérience de Grove : en versant du platine incandescent dans de l'eau froide, il se dégage une certaine quantité de gaz tonnant ; l'eau a été directement séparée par la chaleur en ses éléments, et les gaz montant, en vertu de leur légèreté spécifique, à travers la couche d'eau, se sont refroidis, ce qui a rendu leur recombinaison impossible ; le platine, incapable de décomposer l'eau, puisque son oxydation dégage à peine 18 calories en donnant un oxyde que la chaleur détruit dès 200 degrés, n'a agi dans cette expérience que comme source de chaleur.

Influence de certaines matières dissoutes. — La décomposition de l'eau peut être facilitée quand elle contient une matière capable de se combiner avec l'oxyde formé, et de dégager, de ce fait, une certaine quantité de chaleur ; ainsi, de même qu'en présence des acides un métal qui ne décompose pas l'eau pure peut se dissoudre, de même la décomposition de l'eau peut se faire en présence des bases dissoutes, principalement avec les alcalis.

L'aluminium plongé dans une solution alcaline, étendue ou concentrée,donne lieu à un abondant dégagement d'hydrogène ; l'alcali dissout en effet la couche d'alumine qui tend

à se déposer à la surface du métal, et forme avec elle un aluminate qui rend la réaction encore plus exothermique que l'action du métal sur l'eau pure ; il agit ici de deux façons, d'abord en supprimant la couche insoluble qui entravait le contact, ensuite en formant un aluminate, ce qui augmente la quantité de chaleur mise en jeu dans la réaction.

Le gallium, le zinc qui n'attaquent l'eau froide qu'avec lenteur, donnent avec les solutions alcalines des dégagements faciles d'hydrogène ; les oxydes formés peuvent en effet se combiner à l'alcali et ajouter à la chaleur mise en jeu, celle qui accompagne la formation du sel alcalin. Avec le zinc et l'eau pure on a :

$$Zn + H^2O = ZnO + H^2 + 15^{cal.},8 \; ^{(1)}$$

avec une solution de potasse on aura :

$$Zn + K^2O_{diss.} + H^2O = Zn\,O_{diss.} + H^2 + 15^{cal.},8 + q$$

q étant la chaleur qui dégage l'union de la potasse et de l'oxyde de zinc pour former le zincate de potasse en dissolution.

De la même façon, l'étain qui ne décompose pas l'eau pure, donne, quand on le chauffe avec une dissolution de potasse ou de soude, de l'hydrogène et un stannate alcalin ; on a d'un côté :

$$Sn + 2\,H^2O = Sn\,O_{hyd.} + 2\,H^2 + 0^{cal},7 \; ^{(2)}$$

réaction presque thermiquement indifférente, et de l'autre :

$$Sn + 2\,H^2O + Na^2O_{diss.} = SnO^2,Na^2O_{diss.} + 2\,H^2 + 0^{cal.},7 + q$$

q étant la chaleur que dégage le bioxyde d'étain hydraté en s'unissant à la soude dissoute, pour former le stannate de soude.

Le tungstène se conserve dans une eau alcaline, mais bientôt cependant le liquide renferme un peu de tungstate dissous ; une solution concentrée de potasse ou de soude, l'attaque rapidement à la température d'ébullition en donnant un tungstate alcalin et un dégagement d'hydrogène.

Dans d'autres cas enfin, une solution alcaline très concen-

(1) — : 15,8 = 84,8 — 69,0.
(2) — : 0,7 = 138,7 — 2. 69,0.

tré n'agit pas sur le métal considéré, mais celui-ci est attaqué par l'hydrate alcalin en fusion, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un sel alcalin. On observe ce phénomène avec des corps, tels que le molybdène et le zirconium, dont les oxydes supérieurs donnent avec les alcalis des sels que l'eau décompose avec une facilité plus ou moins grande, mais qui sont stables en présence d'un grand excès d'alcali.

Intervention des phénomènes de dissociation. — Quand la chaleur d'oxydation d'un métal est voisine de celle de l'eau, c'est-à-dire quand le métal considéré appartient au groupe de ceux qui ne décomposent l'eau froide qu'avec difficulté, la réaction qui exprime l'oxydation du métal aux dépens de l'eau n'est que faiblement exothermique et des variations peu importantes de la température peuvent déterminer un changement de signe de la quantité de chaleur mise en jeu ; dans ce cas, la décomposition de l'eau par le métal et la réaction inverse, réduction de l'oxyde par l'hydrogène avec formation de vapeur d'eau, deviennent toutes les deux et simultanément possibles, elles se limitent réciproquement et il en résulte des équilibres particuliers entre la vapeur d'eau, l'hydrogène, l'oxyde et le métal qui varient avec les conditions de l'expérience ; ces équilibres ont été particulièrement étudiés par H. Sainte-Claire Deville, dans l'action que le fer exerce sur la vapeur d'eau à des températures comprises entre 150 et 1600 degrés : ils ont conduit aux résultats que voici :

Quand on fait agir sur du fer en excès une quantité limitée de vapeur d'eau, celle-ci est décomposée jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène ait atteint une certaine valeur qui demeure constante, tant que la température ne varie pas, et qui est absolument indépendante de la quantité de fer mise en réaction ; si, une fois cette tension atteinte, on enlève de l'hydrogène, la pression se rétablit avec sa valeur primitive, grâce à une nouvelle décomposition de l'eau ; si, au contraire, on introduit de l'hydrogène de manière à dépasser la valeur de la pression qui correspond à l'état d'équilibre, cet hydrogène réduit une partie de l'oxyde de fer formé, de manière à ramener la pression de l'hydrogène toujours à la même

valeur. De sorte que si de la vapeur d'eau, prise sous une tension déterminée, est mise en présence d'un excès de fer à température constante, l'équilibre s'établit quand il s'est formé une certaine quantité d'hydrogène et d'oxyde de fer ; on peut alors modifier d'une manière quelconque la température de l'espace renfermant l'hydrogène avec de la vapeur d'eau sans que la pression, dans cet espace varie, à la condition, bien entendu, de ne déterminer aucune condensation d'eau.

Si, au contraire, on maintient constante, non plus la température du fer, mais la pression de la vapeur d'eau employée, on constate que plus la température est élevée, moins il y a d'eau décomposée, et que la tension de l'hydrogène s'accroît d'autant plus vite, à mesure qu'on augmente la pression de la vapeur d'eau employée, que le fer est à température plus basse. Ainsi M. Deville a trouvé :

Température du fer.	Tension de l'hydrogène sec.	Tension de la vapeur d'eau.
200 degrés	95,9 millimètres	4,6 millimètres
265 —	64,2 —	» —
360 —	40,4 —	» —
440 —	25,8 —	» —
778 —	12,8 —	» —
920 —	9,2 —	» —
1600 —	5,1 —	» —

En résumé, d'une part, la tension de l'hydrogène qui prend naissance au contact du fer et de la vapeur d'eau, va en croissant d'une manière continue, quand on fait varier d'une manière progressive la tension de la vapeur d'eau, sans faire varier la température du fer ; d'autre part, la pression de l'hydrogène, qui fait équilibre à une certaine tension invariable de vapeur d'eau, décroît d'une manière continue, quand la température du fer s'élève progressivement. Les mêmes lois s'observent naturellement dans le phénomène inverse, la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène (H. Sainte-Claire Deville).

Les deux réactions étant simultanément possibles, on détruira l'équilibre en enlevant constamment un des produits de ces réactions, à mesure qu'il se forme ; ainsi, un courant de vapeur d'eau oxyde complètement le fer quand on enlève l'hydrogène au fur et à mesure de sa production, tandis qu'en entraînant la vapeur d'eau à mesure qu'elle se régénère, l'hydrogène réduit sans difficulté et totalement l'oxyde de fer à la même température.

Il résulte de ceci que si l'on a dans une enceinte, dont la température est en tous les points la même, un mélange de fer, d'oxyde de fer, de vapeur d'eau et d'hydrogène en équilibre, il suffira de faire en sorte que la température du fer ne soit plus la même en toutes les parties de l'enceinte pour que les conditions de l'équilibre soient modifiées et que l'oxyde de fer se rassemble tout entier dans la région la plus froide.

En effet, à une température déterminée T, l'oxyde de fer cesse d'être réduit par l'hydrogène quand la tension f de la vapeur d'eau formée et celle F de l'hydrogène libre sont dans un certain rapport, constant pour cette température ; si T s'élève, le rapport de F à f diminue ; si T s'abaisse le rapport de F à f augmente ; c'est-à-dire que dans le mélange défini par ce rapport, la réduction de l'oxyde continue quand la température monte, mais le fer décompose la vapeur d'eau si la température descend.

D'autre part le fer chauffé à T° dans la vapeur d'eau cesserait de s'oxyder dans un mélange d'hydrogène et de vapeur défini par le rapport de F à f : si la température s'élevait le métal serait en partie régénéré, c'est-à-dire que le rapport $\frac{F}{f}$ diminuerait ; au contraire si la température s'abaissait, ce rapport augmenterait, c'est-à-dire que le fer subirait une oxydation partielle.

Cela étant, considérons un mélange de fer et d'oxyde de fer placé dans une atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau définie par une certaine valeur du rapport de F à f, valeur choisie de telle sorte qu'à la température T de l'enceinte, l'hydrogène n'agisse pas sur l'oxyde, ni la vapeur d'eau sur le métal. Si l'on abaisse brusquement la température du fer

en l'un de ses points, il deviendra, en ce point, oxydable dans ce milieu, fixera de l'oxygène et mettra une quantité correspondante d'hydrogène en liberté. Mais alors l'oxyde de fer se trouvant dans une atmosphère plus riche en hydrogène que celle définie par la valeur choisie du rapport $\frac{F}{f}$ subira une réduction partielle ; d'autre part l'oxydation du fer ne pourra s'arrêter, puisque la quantité d'eau décomposée par le fer est constamment régénérée par la réduction de l'oxyde, et de même cette réduction de l'oxyde continuera à se faire puisque l'hydrogène absorbé par elle est constamment reproduit par l'oxydation du métal. Il arrive donc un moment où, par suite de la formation continue d'oxyde dans les parties relativement froides du fer, et de la réduction continue de cet oxyde aux points les plus chauds du mélange, on ne trouvera plus d'oxyde de fer dans les régions chaudes ; il se sera comme transporté et réuni aux points les plus froids.

Debray a vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi, en mettant dans un tube de porcelaine, une nacelle pleine d'oxyde magnétique de fer et à côté d'elle une nacelle plus longue contenant du fer métallique ; le tube est placé dans un fourneau de façon telle que l'oxyde soit fortement chauffé et que le métal situé dans la nacelle longue dont une partie sort du fourneau, soit porté, dans la région voisine de l'oxyde, à une température plus élevée que dans la partie opposée qui reste en dehors. Si alors on fait le vide dans le tube, puis qu'on y introduise une petite quantité d'hydrogène, on constate que quelle que soit cette quantité, le résultat final est toujours le même ; l'oxyde est ramené à l'état de métal, et son oxygène est transporté sur les parties les moins chaudes, du fer placé à côté de l'oxyde (Debray).

Action des métaux sur quelques gaz oxygénés

I. Oxyde de carbone. — L'oxyde de carbone peut s'unir directement à un métal par voie d'addition, comme nous l'avons vu faire au gaz ammoniac, pour donner des composés

particuliers ; il peut aussi donner lieu, en se décomposant, à des réactions plus complexes.

Action à basse température. Métaux-carbonyles. — Les composés formés par addition d'un métal à l'oxyde de carbone ont été découverts sur le *nickel* par MM. Mond, Langer et Quincke ; ces savants ont constaté que lorsque du nickel finement divisé, comme celui qui provient de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, est chauffé vers 400° dans un courant d'oxyde de carbone, puis refroidi lentement dans ce gaz, celui-ci est très rapidement absorbé par le nickel aussitôt que la température descend vers 100 degrés ; au bout d'une heure l'action se ralentit et finit par cesser, mais il suffit de chauffer de nouveau le métal vers 400° pour pouvoir reproduire le phénomène, et ainsi de suite indéfiniment. Pour préparer à l'état de pureté le produit qui prend naissance dans ces conditions, on remplit un tube à combustion avec de l'oxyde de nickel, on réduit celui-ci par l'hydrogène, et après refroidissement dans ce gaz, on fait passer un courant d'oxyde de carbone pur et sec sans qu'il soit nécessaire de chauffer le tube, puis on dirige le gaz qui sort de l'appareil dans un tube en Y muni d'un matras plongé dans un mélange réfrigérant ; on fait repasser le même oxyde de carbone au sortir du réfrigérant sur le nickel, et on répète plusieurs fois de suite cette opération ; on peut ainsi recueillir dans le matras 10 à 15 grammes d'un liquide incolore, très réfringent et très mobile. Quand il cesse de s'en former on arrête le passage de l'oxyde de carbone qu'on remplace par de l'hydrogène et on chauffe vers 400°, puis on substitue de nouveau l'oxyde de carbone à l'hydrogène et l'on recommence l'opération ; on obtient de la sorte le *nickel-carbonyle* $(CO)^4Ni$, sous la forme d'un liquide bouillant à 43° sous la pression de 751^{mm} et se solidifiant à —25° en cristaux aciculaires ; il se décompose avec une explosion violente quand on le chauffe vers 60°.

Le *fer* peut donner un composé du même genre ; quand on chauffe du fer divisé dans un courant d'oxyde de carbone entre 40° et 80°, le gaz qui sort de l'appareil, lavé à l'eau et enflammé à la pointe effilée du tube, brûle avec une flamme bien plus brillante que celle de l'oxyde de carbone ; écrasée

avec une soucoupe de porcelaine, elle y dépose des petites taches légères de fer plus ou moins oxydé à l'air; si le gaz qui sort de l'appareil passe dans un tube étroit porté au rouge, il y dépose, comme l'arsenic dans l'appareil de Marsh, un anneau miroitant de fer métallique, provenant de la décomposition de vapeurs de *fer-carbonyle* sous l'action de la chaleur.

Pour obtenir ce composé, le meilleur procédé consiste à réduire de l'oxalate ferreux bien pur dans un courant lent d'hydrogène, en élevant doucement la température jusqu'à ce que la masse soit noire ; le fer réduit que l'on obtient ainsi, est après son refroidissement, noyé dans de l'eau bouillie, et lavé à 100° avec cette eau bouillante et à plusieurs reprises pour éliminer toute trace de sulfate ou de sels solubles ; on l'essore ensuite sur des plaques de porcelaine et on le chauffe à 300° dans un courant d'hydrogène. Au bout de quelque temps on laisse refroidir et on remplace l'oxygène par de l'oxyde de carbone, puis on bouche l'orifice du tube en laissant le fer communiquer librement avec le gazomètre plein de ce dernier gaz; après 24 heures, on met le tube en communication avec un récipient refroidi à — 20°, et on le chauffe à 120° en y faisant passer un courant lent d'oxyde de carbone pour distiller le produit condensé dans le fer. En recommençant tous les jours cette opération pendant plusieurs semaines, on obtient chaque fois environ un gramme de produit condensé pour 100 grammes de fer.

Le *Fer-carbonyle* est un liquide jaune pâle, bouillant à 102° sans se décomposer, et se solidifiant au-dessous de — 21° en une masse d'aiguilles jaunâtres; il contient $Fe(CO)^5$ ce qui en fait un isomère du croconate de fer C^5O^5Fe. A 180° sa vapeur se décompose en fer et oxyde de carbone; enfermé dans un tube scellé, et exposé pendant quelques jours à la lumière il se détruit également, dégage de l'oxyde de carbone qui exerce une pression dans le tube, et donne lieu à la formation de lamelles jaune d'or à éclat métallique, qui renferment $Fe^3(CO)^7$ (Mond et Langer).

Dans certaines usines à gaz, afin de se débarrasser du soufre on introduit dans les appareils épurateurs, du fer en

tournure qui, au contact de l'air humide, s'unit au soufre libre, en formant du sulfure de fer qui s'oxyde à son tour; comme on ajoute toujours un excès de fer, le gaz d'éclairage passe sur du métal divisé, et contenant comme impureté de 4 à 5 centièmes d'oxyde de carbone, il se trouve dans des conditions favorables à la formation du fer carbonyle. Aussi M. Guntz a-t-il observé que dans des villes où l'on se sert de ces mélanges épurants à base de fer métallique, les verres de lampes à gaz, ainsi que les capuchons de porcelaine que l'on place au-dessus se recouvrent de taches, d'abord blanches, puis roses, puis rouges qui sont formées par de l'oxyde de fer. Comme elles ne se produisent que lorsque les mélanges épurants sont à base de fer métallique, il les attribue à la présence de petites quantités de fer carbonyle dans le gaz ainsi épuré.

Le *cobalt* ne donne pas de réaction analogue; un mélange de cobalt et de nickel chauffé légèrement dans l'oxyde de carbone se dépouille du nickel qu'il renferme, et on peut ainsi séparer complètement les deux métaux.

M. Berthelot a chauffé de l'*argent* battu avec de l'oxyde de carbone sec dans des tubes scellés, portés pendant plusieurs heures, de 300° à 550° ; l'argent s'est désagrégé et changé partiellement en poussière lanugineuse et filamenteuse gris-jaunâtre, comme dans l'oxygène; en certains points le métal s'est recouvert d'un enduit charbonneux, et traité par l'acide azotique, il laisse un résidu floconneux noir ; en même temps il y a eu diminution du volume du gaz et formation d'une faible quantité d'acide carbonique représentant quelques centièmes du volume initial. Or, l'oxyde de carbone pur chauffé en tube scellé au-dessous de 55°, fournit de l'acide carbonique sans déposer de carbone et celui-ci, qui n'apparaît que plus haut provient de la décomposition d'un sous-oxyde gazeux, analogue au corps solide C^4O^3 qui peut être obtenu en soumettant l'oxyde de carbone à l'action de l'effluve. Dans l'expérience avec l'argent, le carbone apparaît à une température plus basse que lorsque l'oxyde de carbone est seul, comme il arrive quand ce gaz est mis en présence du fer au rouge ; or, dans ce dernier cas, c'est

la décomposition du fer-carbonyle qui engendre le charbon produit au contact du fer. Avec l'argent il y a précipitation de carbone vers 300°, en même temps que désagrégation du métal ; ce double phénomène peut être la conséquence de la formation commençante d'une combinaison analogue aux métaux carbonyles.

Les *métaux alcalins* peuvent eux aussi contracter combinaison avec l'oxyde de carbone. On sait depuis longtemps que dans leur préparation il faut éviter autant que possible le contact des vapeurs métalliques ou du métal chaud avec l'oxyde de carbone, sinon le rendement est diminué de beaucoup, surtout avec le potassium, et il se produit des matières noires qui détonent au contact de l'eau ; cette réaction secondaire est tellement intense avec le rubidium que tout le métal produit est altéré et qu'on est obligé, quand on réduit le carbonate de rubidium par le charbon, de refroidir très rapidement les vapeurs métalliques mélangées d'oxyde de carbone à leur sortie de l'appareil. Le récipient de Donny et Mareska permet, dans la préparation industrielle du potassium et du sodium, de rendre très petite la surface de contact de ces corps avec l'oxyde de carbone.

Liebig a constaté le premier que le potassium chauffé vers 80 degrés dans un courant d'oxyde de carbone, s'y combine et se change en une matière grise auquel il a attribué la formule KCO, et qu'il a regardée comme identique à la substance noirâtre qu'on obtient dans la préparation du métal ; divers autres auteurs ont ensuite examiné cette substance et lui ont attribué des propriétés variables, les uns la déclarant explosive quand on la chauffe à l'air, les autres prétendant qu'elle ne l'est pas, mais qu'elle le devient au plus haut point quand elle a été exposée à l'air humide.

M. Joannis a obtenu le *potassium-carbonyle* à l'état de pureté en faisant agir de l'oxyde de carbone sur du potassium-ammonium dissous dans l'ammoniac liquide et refroidi vers — 50° ; la coloration mordorée de la solution concentrée devient peu à peu la couleur bleue des solutions étendues, puis un changement de teinte a lieu et la liqueur devient blanc-rosé ; on la laisse revenir lentement à la tem-

pérature ordinaire, l'ammoniac se dégage et le précipité gélatineux qui s'y trouvait en suspension se dépose sous la forme d'une poudre blanc-rosé qui, abandonnée à elle-même dans un tube scellé, se fonce peu à peu et devient noire; cette matière détone à 100° et le fait également au contact d'une trace d'air, d'acide carbonique, ou d'une gouttelette d'eau ; c'est le *potassium-carbonyle* pur, KCO.

Le sodium fondu paraît sans action sur l'oxyde de carbone ; mais si l'on fait arriver, comme on vient de le dire, un courant de ce gaz sur une dissolution de sodium-ammonium dans l'ammoniac liquéfié, il reste, une fois l'opération terminée, un composé blanc, teinté de lilas, qui est le *sodium-carbonyle,* Na CO. Quand on le chauffe, sa couleur se fonce, puis vers 90° il détone avec une violence extrême en produisant une flamme et il laisse comme résidu un mélange de soude, de carbonate de soude et de charbon :

$$4\,(\mathrm{Na\,CO}) = \mathrm{CO^3Na^2} + \mathrm{Na^2O} + 3\,\mathrm{C}$$

un choc, ou une goutte d'eau provoquent la détonation de ce composé à la température ordinaire. Il est vraisemblable que les combinaisons obtenues à chaud par Liebig, sont des polymères condensés des substances produites par l'action de l'oxyde de carbone sur les ammoniums alcalins refroidis.

Action à haute température. — Toutes ces combinaisons de l'oxyde de carbone avec un métal, étant peu stables, ne se produiront plus à température un peu élevée, et l'action de ce gaz deviendra alors tout à fait différente.

Quand par exemple on fait passer de l'oxyde de carbone sur du *nickel,* finement divisé, maintenu à une température comprise entre 350° et 450°, il est décomposé avec formation d'acide carbonique, et il se fait une poudre noire, amorphe, contenant du carbone et du nickel ; une très petite quantité de métal suffit, surtout au début, pour décomposer de grandes quantités d'oxyde de carbone, puis l'action se ralentit avec le temps, mais elle est encore sensible au bout de plusieurs semaines. La composition de la poudre noire est variable et le nickel ne peut en être que partiellement extrait

par l'action des acides, tandis que le carbone est très attaquable par la vapeur d'eau qui, à 350°, donne de l'hydrogène avec de l'acide carbonique, sans oxyde de carbone ; il y a eu vraisemblablement formation de nickel-carbonyle qui s'est presque immédiatement décomposé. Les expériences de M. Guntz, sur le fer et le manganèse, viennent éclairer d'ailleurs ce qui se passe avec le nickel.

Ce savant a chauffé, vers 400 degrés, dans un courant d'oxyde de carbone pur, du *manganèse*, également pur, provenant de la distillation dans le vide d'un amalgame de manganèse ; bientôt le métal rougit en un point, et si alors on cesse de chauffer, tout en augmentant la vitesse du courant de gaz, il brûle dans l'oxyde de carbone. La chaleur dégagée suffit pour porter la masse au rouge blanc et le gaz est totalement absorbé quelle que soit la rapidité du courant ; il se produit même un vide partiel dans l'appareil, tant est énergique l'absorption de l'oxyde de carbone par le manganèse. Il ne saurait, à cette température, se former du manganèse-carbonyle et la réaction qui se passe est la suivante :

$$Mn + CO = MnO_{\text{ppté}} + C_{\text{amorphe}} + 71^{\text{cal.}},5 \quad [1]$$

et en effet, le produit noir qui reste dans le tube étant traité par un acide étendu, il se dissout du protoxyde de manganèse et il reste du charbon très divisé qui brûle complètement quand on le chauffe à l'air sur une lame de platine.

Si l'on recommence l'expérience en remplaçant le manganèse par du *fer* préparé en distillant son amalgame entre 250 et 280 degrés, on constate que vers le rouge sombre, il semble absorber de l'oxyde de carbone en même temps qu'il noircit par un dépôt de charbon et qu'il se dégage aussi une faible quantité d'acide carbonique. Il y a eu décomposition de l'oxyde de carbone, comme avec le manganèse :

$$Fe + CO = FeO + C + 36^{\text{cal.}},3 \quad [2]$$

mais l'oxyde de carbone en excès réagit partiellement sur le

(1) — : 71,5 = 90,9 — 29,4.
(2) — : 36,3 = 67,5 — 29,4.

protoxyde de fer formé en donnant de l'acide carbonique, de sorte qu'il reste toujours un mélange de fer, de son protoxyde et de charbon. Si la réaction est simple et complète avec le manganèse, cela tient à ce que le protoxyde de ce métal est irréductible par l'oxyde de carbone à toute température, comme M. Moissan l'a montré :

$$MnO + CO = CO^2 + Mn - 22^{cal.},7 \; ^{(1)}$$

et que de plus, le manganèse brûle aussi facilement dans l'acide carbonique que dans l'oxyde de carbone en donnant encore du charbon et du protoxyde de manganèse :

$$2\,Mn + CO^2 = 2\,MnO + C + 87^{cal.},5 \; ^{(2)}$$

Cette réaction doit avoir une grande influence dans la métallurgie du fer ; elle explique comment, dans une certaine zone du haut-fourneau, le fer spongieux, rencontrant de l'oxyde de carbone, s'oxyde en donnant du carbone et du protoxyde de fer ; tandis que dans une autre zone cet oxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone, pour former du fer et de l'acide carbonique, et pourquoi finalement, en passant par les zones chaudes du haut-fourneau, le fer, au contact de carbone très divisé se carbure avec facilité (Guntz).

Enfin l'*aluminium*, chauffé dans un courant d'oxyde de carbone donne, lui aussi, de l'alumine et du charbon :

$$3\,CO + 2\,Al = Al^2O^3 + 3\,C + 304^{cal.},8 \; ^{(3)}$$

cela explique comment de l'aluminium, porté au rouge dans un creuset brasqué avec du noir de fumée, se recouvre d'un dépôt de carbone très adhérent et très compact ; il provient de la réduction de l'oxyde de carbone venant de la désoxydation partielle de l'acide carbonique qui a traversé le creuset de plombagine (Franck).

II. Composés oxydés de l'azote. — **Peroxyde d'azote** (*acide hypoazotique*). — Le peroxyde d'azote peut, comme

(1) — : — 22,7 = 94,3 — 90,9 — 26,1.
(2) — : 87,5 = 2.90,9 — 94,3.
(3) — : 304,8 = 393,0 — 3.29,4.

l'oxyde de carbone, être réduit par les métaux et aussi se combiner à froid avec certains d'entre eux pour donner des composés spéciaux que MM. Sabatier et Senderens, qui les ont découverts, appellent des *métaux nitrés*.

Sur du *cuivre*, réduit par l'action de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone sur l'oxyde cuivrique, on dirige entre 25 et 30 degrés des vapeurs de peroxyde d'azote ; elles sont absorbées avec un dégagement de chaleur sensible au toucher. Quand l'opération est terminée, il reste une matière brun-marron dont la composition peut être exprimée par la formule $Cu^2 AzO^2$; elle correspond à la fixation sur le cuivre métallique d'environ 1000 fois son volume de peroxyde d'azote à 30 degrés. Sous l'influence de la chaleur, cette substance se détruit en se décomposant en partie, du peroxyde d'azote se dégage, laissant un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre ; quand on opère avec un tube fermé en V renversé, on peut liquéfier le peroxyde d'azote dans une des branches refroidie, et par refroidissement la réabsorption a lieu en partie par le métal non oxydé.

Le *cobalt* réduit, exposé à l'action de vapeurs de peroxyde d'azote diluées dans un courant d'azote pur et sec, pour éviter toute élévation de température, donne lieu à une réaction tout à fait semblable à celle que le cuivre produit ; on observe un léger dégagement de chaleur, et, quand il a cessé, le cobalt nitré reste sous la forme d'une matière noire qui contient $Co AzO^2$. Légèrement chauffée dans un courant d'azote, cette substance dégage d'abord une petite quantité de vapeurs nitreuses, puis elle déflagre presque aussitôt avec un éclat extraordinaire en laissant comme résidu un mélange de cobalt et d'oxyde de cobalt.

Le *nickel* réduit par l'hydrogène à basse température, traité par un courant de peroxyde d'azote dilué dans de l'azote donne le nickel nitré $Ni^2 AzO^2$, toujours mélangé d'une certaine quantité d'oxyde ; c'est une matière noire qui déflagre vivement quand on la chauffe dans une atmosphère inerte et dont les propriétés sont toutes semblables à celles du cobalt nitré.

Dans les mêmes conditions, le *fer* réduit fixe une certaine

quantité de peroxyde d'azote, mais dès que celle-ci est devenue un peu notable le passage du courant mélangé d'azote et de peroxyde d'azote détermine une déflagration intense de la matière et ne permet pas d'isoler le fer nitré à l'état de pureté.

— Quand on laisse la température s'élever, il y a toujours réduction de l'oxyde d'azote et formation d'un oxyde métallique ; c'est ainsi que, si l'on ne prend pas la précaution de diluer le peroxyde d'azote dans de l'azote, le cobalt réduit s'enflamme à froid dans ce gaz et brûle vivement en donnant de l'oxyde noir de cobalt CO^4O^5 ; à 250°, le cuivre se change en oxyde noir CuO ; à la même température le nickel réduit réagit avec incandescence en formant du protoxyde de nickel.

Vers 300°, le zinc se change en oxyde ; vers 350°, le fer réduit s'oxyde avec incandescence en laissant du peroxyde de fer ; le magnésium n'est attaqué qu'au rouge sombre mais il donne lieu à une combustion vive très énergique, et la limaille d'aluminium n'est pas oxydée sensiblement même à 500°.

Oxyde azotique (*Bioxyde d'azote*). — Le bioxyde d'azote est réduit par un grand nombre de métaux et la réaction est d'autant plus facile que la chaleur d'oxydation du métal considéré est plus grande ; il faut éviter d'ailleurs d'opérer à une température supérieure à 550°, la décomposition du bioxyde d'azote par la chaleur étant déjà très sensible à 500°, comme M. Berthelot l'a fait voir.

On obtient des résultats tout différents suivant l'*aspect* du métal employé ; les métaux alcalins chauffés dans ce gaz le décomposent en isolant l'azote, mais même au rouge sombre les métaux ordinaires *fondus*, en lames ou en limailles, n'exercent que peu d'action ; le cuivre, le fer, le cadmium, le zinc se recouvrent d'une couche superficielle d'oxyde ; le plomb s'attaque plus rapidement en donnant de la litharge ; le mercure, l'argent, le platine n'agissent pas.

Il n'en est plus de même avec les métaux *divisés* obtenus en réduisant les oxydes par l'hydrogène ; le bioxyde d'azote les attaque à une température à laquelle il est encore parfaitement stable, et il les transforme totalement en oxydes qui

sont habituellement différents de ceux que donneraient l'oxygène ou l'air.

Le nickel réduit brûle à 200° dans le bioxyde d'azote avec une vive incandescence en donnant du protoxyde, jaune verdâtre, tandis que dans l'air l'incandescence est moins vive, et le protoxyde toujours mélangé de sesquioxyde noir ; le cobalt réduit devient incandescent à 150° dans l'oxyde azotique en devenant du protoxyde marron, tandis que dans l'air on a une poudre noire d'oxyde salin Co^3O^4 ; le fer réduit par l'hydrogène au rouge s'oxyde dès 200° avec une vive incandescence en se changeant en protoxyde gris noir. Il en est de même du cuivre, qui, à partir de 200°, se transforme totalement en sous-oxyde rouge Cu^2O ; au rouge sombre l'oxydation a lieu avec incandescence en donnant le même oxyde (Sabatier et Senderens).

— La réduction de l'oxyde azotique humide peut avoir lieu à la température ordinaire ; si dans un grand flacon bourré de *zinc* en copeaux, renversé sur l'eau et plein d'eau distillée on fait arriver du bioxyde d'azote bien pur (provenant de l'action du sulfate ferreux sur l'acide azotique), on constate, au bout de quelque temps, que l'eau s'élève dans le flacon, et la diminution de volume, assez rapide, varie suivant les circonstances de l'expérience ; elle passe au bout d'un certain temps par un minimum après lequel le volume augmente par suite d'un dégagement d'hydrogène. L'oxyde azotique est d'abord réduit en oxyde azoteux et azote et l'on trouve dans le mélange une faible quantité d'hydrogène, puis l'oxyde azoteux disparaît à son tour en laissant un mélange d'azote et d'hydrogène ; il faut observer que l'action est complexe et ne se borne pas à la réduction simple de l'acide azotique par le zinc : d'une part l'oxyde azoteux est soluble dans l'eau, de sorte qu'il finit par être éliminé du mélange ; d'autre part, l'eau du flacon renferme toujours une petite quantité d'ammoniaque, et avec le zinc cette eau ammoniacale donne de l'hydrogène qui se mêle aux produits normaux de la réaction.

En remplaçant dans l'expérience précédente les copeaux de zinc par de la tournure de *fer* et renversant le flacon sur la cuve à mercure, on constate que celui-ci s'élève très lente-

ment dans le flacon; la réduction du bioxyde d'azote est lente et il en reste encore quelques centièmes après 48 jours ; au bout de 74 jours il a disparu entièrement et le gaz restant est formé de 61 °/₀ d'oxyde azoteux, 36 °/₀ d'azote et 3 °/₀ d'hydrogène. Ici la réaction est plus lente qu'au cas précédent parce que la chaleur d'oxydation du fer étant bien inférieure à celle du zinc (64,4 par atome d'oxygène pour donner Fe^2O^3 hydraté, au lieu de 83,5 pour donner l'oxyde de zinc hydraté), la réaction de réduction de l'oxyde azotique en oxyde azoteux ou azote, est bien moins exothermique avec le premier métal qu'avec le second, on a par exemple :

$$6\,AzO + 2\,Fe = Fe^2\,O^3{}_{hyd.} + 3\,Az^2\,O + 261^{cal},7 \quad (1)$$
$$6\,AzO + 3\,Zn = 3\,Zn\,O_{hyd.} + 3\,Az^2\,O + 318^{cal.},3 \quad (2)$$

On conçoit donc que le zinc agisse plus rapidement que le fer dans des conditions identiques.

La petite quantité d'hydrogène qui se forme doit être attribuée à l'action du fer sur l'eau au contact du mercure, conformément aux observations de Lavoisier puis de Guibout. (Sabatier et Senderens).

Oxyde azoteux *(Protoxyde d'azote).* — Le protoxyde d'azote mis en contact avec les métaux à une température inférieure à 500°, afin d'éviter toute décomposition de ce gaz sous l'action de la chaleur seule, donne des résultats qui diffèrent peu de ceux obtenus avec le bioxyde d'azote.

Les métaux alcalins chauffés légèrement dans ce gaz y brûlent vivement en le décomposant d'une manière totale ; le zinc et le cadmium s'oxydent vers 320°, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène le font avec incandescence, le premier à 300°, le second à 230° en se transformant èn protoxydes ; le fer réduit par l'hydrogène au rouge, brûle au-dessous de 170° en se transformant en sesquioxyde ; le cuivre réduit se transforme lentement vers 270° en oxyde cuivreux rouge ; au voisinage du rouge sombre, la réaction est la même avec une

(1) — : 261,7 = 193,1 + 3.(– 20,6) — 6.(— 21,6).
(2) — : 318,3 = 3.83,5 + 3.(— 20,6) — 6.(— 21,6).

faible incandescence ; le plomb divisé obtenu en réduisant, à basse température, la litharge par l'hydrogène, s'oxyde lentement vers 300° en régénérant le protoxyde (Sabatier et Senderens).

On n'observe jamais trace de vapeurs nitreuses ni d'oxyde azotique parmi les produits gazeux de l'oxydation, même quand celle-ci a déterminé une incandescence de la matière ; il est à remarquer en outre que dans la plupart des cas où l'oxydation du métal donne lieu à une émission de lumière, celle-ci se produit avec le protoxyde d'azote à des températures plus hautes qu'avec le bioxyde et elle est toujours moins brillante et moins active. On se rendra compte de ce fait en considérant que l'oxyde azoteux, moins endothermique que l'oxyde azotique, donnera lieu, lors de sa décomposition totale, à un dégagement de chaleur moindre et par suite, avec un métal donné, à une réaction moins exothermique qui produira sur la même quantité de matière une élévation moindre de température ; on aura par exemple avec le cuivre :

$$AzO + 2\,Cu = Cu^2O + Az + 65^{cal.},4 \quad (1)$$
$$Az\,O + 2\,Cu = Cu^2O + 2\,Az + 64^{cal},4 \quad (2)$$

Oxyde azoteux dissous. — Le protoxyde d'azote est soluble dans l'eau qui, vers 15 degrés, en retient par litre environ 750 centimètres cubes, la dissolution se faisant avec un dégagement de $6^{cal},2$; cette solution est attaquée aussi bien que le gaz lui-même pas les métaux facilement oxydables, la réaction a lieu à froid et il se dégage de l'azote qui entraîne mécaniquement avec lui une petite quantité d'oxyde azoteux par voie de diffusion.

Le magnésium en poudre donne lieu à un dégagement de gaz instantané et rapide ; ici le phénomène se complique de l'action du métal sur l'eau, aussi obtient-on un dégagement gazeux dans lequel l'hydrogène prédomine mais la présence de l'azote indique que la réduction de l'oxyde azoteux se produit aussi avec rapidité.

Le zinc, moins oxydable que le magnésium, donne un

(1) — : 65,4 = 43,8 — (— 21,6).
(2) — : 64,4 = 43,8 — (— 20,6).

dégagement de gaz qui, rapide pendant les premières heures, se ralentit beaucoup au bout d'un ou de deux jours ; la réduction de l'oxyde d'azote s'effectue en donnant de l'azote et une faible proportion d'ammoniaque Cette dernière favorise la production de l'hydrogène dont la quantité, nulle dans les premières heures de la réaction, finit au bout de 15 jours par atteindre les 42 centièmes du gaz dégagé.

Le cadmium produit un dégagement gazeux lent et prolongé ; comme avec le zinc il se forme une petite quantité d'ammoniaque, mais elle ne donne pas lieu à une décomposition de l'eau en présence du cadmium et l'on ne trouve pas traces d'hydrogène dans les produits de la réaction ; au bout de 40 jours le gaz qui se dégage ne contient plus que 10 °/₀ d'oxyde azoteux entraîné.

Le fer en limaille agit d'une façon toute semblable ; la réaction est lente, le métal noircit en se recouvrant d'oxyde magnétique hydraté, et la réaction de la liqueur devient très ammoniacale ; on ne trouve dans les gaz dégagés que des traces d'hydrogène et, après 40 jours, l'azote est mélangé avec environ 9 °/₀ d'oxyde azoteux entraîné (Sabatier et Senderens).

Action des métaux sur quelques carbures d'hydrogène

Cette action a été jusqu'ici fort peu étudiée et nous nous bornerons à indiquer quelques résultats obtenus avec deux de ces composés.

Acétylène. — M. Berthelot a montré le premier que les métaux alcalins légèrement chauffés en présence de l'acétylène se transforment en acétylures avec dégagement d'hydrogène ; le fer ne lui a pas fourni de composé de ce genre mais une destruction rapide du gaz en même temps que formation d'hydrogène, de carbone et de carbures empyreumatiques.

MM. Moissan et Moureu ont étudié l'action de l'acétylène sur le *fer*, le *nickel* et le *cobalt*. Ces métaux ayant été obtenus en réduisant leurs oxydes par l'hydrogène à tempéra-

ture aussi basse que possible, on faisait arriver directement sur eux l'acétylène pur et sec; aussitôt qu'il se trouve en grand excès, à la température ordinaire, au contact du métal, une incandescence très vive se manifeste, des fumées abondantes apparaissent dans le tube et viennent se condenser dans les parties froides; si l'on ralentit la vitesse du courant gazeux, l'incandescence cesse, pour recommencer de nouveau dès qu'on l'accélère.

Quand la réduction du métal n'a pas été faite à température aussi basse que possible, la réaction peut ne pas avoir lieu; il suffit alors, pour la déterminer, de chauffer légèrement en un point quelconque le tube qui renferme le métal; l'incandescence se propage ensuite de proche en proche sur une longueur qui peut atteindre 15 à 20 centimètres, et elle ne dure d'ailleurs pas plus de deux à trois minutes; enfin, au moment où elle se produit, il se forme dans le tube un abondant dépôt de charbon qui ne tarde pas à l'obstruer. L'expérience, brillante surtout avec le fer, se produit très nettement aussi avec le cobalt et le nickel réduits par l'hydrogène.

Une fois l'opération terminée, le tube est rempli d'une poudre noire formée d'un carbone léger, dans lequel le métal est disséminé; il rappelle le carbone ferrugineux que Grüner a obtenu en réduisant les oxydes de fer par l'oxyde de carbone. Cette matière charbonneuse est d'autant plus riche en métal qu'elle se trouve plus près de celui qui a été employé pour l'expérience.

Quant aux fumées qui se produisent au moment de la réaction, si on les condense dans un petit serpentin de verre entouré de glace, elles fournissent un liquide riche en benzine et contenant les carbures pyrogénés que donne l'action de la chaleur sur l'acétylène et qui ont été étudiés complètement par M. Berthelot.

L'acétylène n'a aucune action sur les métaux réduits tant que l'incandescence ne s'est pas produite, il n'est nullement altéré, mais, dès que le dégagement de lumière commence, le gaz que l'on recueille est de l'hydrogène pur; la majeure partie de l'acétylène se dédouble en carbone et hydrogène, tandis qu'une certaine quantité de ce corps se transforme,

conformément aux réactions décrites par M. Berthelot, en benzine, en polymères et en dérivés de l'acétylène.

Quand on dirige comme l'ont fait MM. Sabatier et Senderens, ce gaz pur sur du *cuivre* réduit de son oxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone au rouge sombre, on n'observe rien à froid ; à 180° il se condense très vite, au point que parfois le courant s'arrête net, pour se rétablir lentement un peu après ; dans les parties froides du tube se déposent des liquides incolores et le cuivre brunit sans que sa structure soit changée. Mais à mesure que le courant gazeux se rétablit, le métal gonfle rapidement en prenant une teinte moins foncée, bientôt il remplit le tube, arrête le passage du gaz et les liquides condensés ont alors une coloration verdâtre ; ils se solidifient peu à peu, comme le styrolène, au contact de l'air et à la lumière, tandis que les gaz qui sortent peu abondants d'ailleurs, sont un mélange d'éthylène, propylène, butylène, éthane, hydrogène avec une faible proportion d'acétylène non transformée.

La même réaction réussit avec du cuivre compact. Un fil bien décapé, chauffé vers 200-250° dans un courant d'acétylène se recouvre rapidement d'une couche, d'abord brune, puis jaune ; la substance brune formée tout d'abord, détachée puis chauffée de 180 à 250° dans un courant du gaz, foisonne, gonfle, remplit tout le tube et après que l'on a recommencé plusieurs fois l'expérience avec cette même matière, elle cesse de foisonner et ne se modifie plus. C'est alors un solide jaune plus ou moins foncé, formé par un assemblage de filaments très fins enchevêtrés ; il est léger et mou ; comprimé, il ressemble à de l'amadou, brûle avec une flamme courte, fuligineuse en répandant une odeur aromatique et laissant un peu d'oxyde de cuivre comme résidu ; il n'est pas volatil et se décompose au-dessus de 400° en donnant des produits pyrogénés complexes et un résidu charbonneux. C'est un carbure d'hydrogène dans lequel de faibles quantités (1,7 à 3 °/₀) du cuivre qui a contribué à sa formation est diffusé. Les auteurs lui ont donné le nom de *cuprène* et sa composition peut être représentée par la formule C^7H^6.

Si l'acétylène est mélangé d'hydrogène, le phénomène

change de nature, il ne se passe rien à froid avec du cuivre réduit par l'hydrogène et refroidi dans ce gaz ; avec du cuivre très léger, d'aspect violacé provenant de la réduction de l'oxyde hydraté au-dessous de 200°, la réaction commence à 130° en dégageant de la chaleur, l'aspect du métal ne se modifie pas d'une façon sensible, mais la vitesse du courant gazeux est ralentie et le gaz sortant, qui ne renferme plus que des traces d'acétylène, contient des carbures éthyléniques supérieurs, du butylène, de l'éthane et de l'hydrogène. Quand le cuivre est plus compact l'action ne commence qu'à 180° et se poursuit alors dans des conditions identiques en donnant des produits liquides plus abondants. Lorsqu'on augmente la proportion de l'acétylène, l'éthane diminue et les carbures éthyléniques augmentent ; en accroissant encore la quantité d'acétylène, le cuivre commence à foisonner avec formation de cuprène et la majeure partie de l'acétylène se condense en produits liquides ou solides ; beaucoup d'hydrogène demeure inutilisé en présence de proportions importantes de carbures éthyléniques dont l'hydrogénation au contact du cuivre ne se réalise qu'au dessus de 200°.

MM. Sabatier et Senderens ont étudié également l'action de mélange d'hydrogène et d'acétylène sur d'autres métaux. Lorsqu'après avoir mis dans un tube de verre, placé sur une grille, une mince traînée d'oxyde de nickel, on réduit celui-ci à 300° par l'hydrogène, puis que, ce gaz continuant à passer avec une vitesse déterminée, on introduit une très faible proportion d'acétylène, on observe aussitôt que les premières portions du métal s'échauffent notablement, et le gaz sortant du tube qui ne contient plus d'acétylène, a l'odeur des essences de pétrole. Le phénomène devient plus marqué à mesure que la vitesse de l'acétylène augmente, la température monte jusqu'à 100° et 150°, le courant gazeux qui sort de l'appareil éprouve un ralentissement notable et, en passant dans un tube refroidi, il y abandonne un liquide incolore, tandis que ce qui sort de ce tube est un mélange d'acétylène, d'éthylène, d'éthane et d'un peu d'hydrogène ; le nickel ne semble pas modifié et peut servir très longtemps à continuer la réaction, cependant, son poids augmente légèrement par

fixation d'un peu de carbone. Tous ces effets s'exagèrent quand la proportion d'acétylène devient égale ou supérieure à celle de l'hydrogène, on arrive alors à observer l'incandescence ainsi que le foisonnement, remarqués par MM. Moissan et Moureu avec l'acétylène pur. Le liquide condensé renferme des carbures éthyléniques avec un peu de benzine et des carbures aromatiques ; la majeure partie est formée de carbures forméniques et la composition de ce liquide est analogue à celle de certains pétroles naturels.

Sur du *cobalt* réduit très pur, le mélange d'hydrogène et d'acétylène ne produit rien à froid, l'action commence à 180° et la formation de carbures liquides devient nette à 250° ; en augmentant la proportion d'acétylène, on observe encore l'incandescence et le foisonnement du métal avec dépôt de charbon, le gaz qui se dégage est un mélange d'éthane et d'hydrogène, enfin il se forme de la benzine, mais pas de carbures éthyléniques.

Avec du *fer* réduit du sesquioxyde à 400°, par l'hydrogène, le mélange de ce gaz avec l'acétylène est sans action à froid. Vers 180° commence une hydrogénation régulière avec formation d'une quantité notable de carbures éthyléniques supérieurs, liquides, un peu jaunâtres ; une faible proportion de charbon carbure le fer ou se dépose sur lui à l'état d'enduit noir solide, et la majeure partie de l'hydrogène demeure inutilisée ; en même temps que les carbures éthyléniques, il se condense un peu de carbures forméniques et une certaine proportion de benzine et de ses homologues. Si l'on accroît la vitesse de l'acétylène en laissant constante celle de l'hydrogène, il y a bientôt incandescence et foisonnement charbonneux du métal ; la presque totalité de l'acétylène est alors décomposée en hydrogène et charbon.

En réalité, l'action de l'acétylène sur nos métaux n'est pas une action chimique : ces matières, réduites par l'hydrogène, sont très poreuses, elles absorbent énergiquement l'acétylène en dégageant une quantité notable de chaleur, qui provoque la polymérisation et, finalement, la destruction de ce gaz. Cette décomposition, d'un composé endothermique, dégage à son tour une quantité de chaleur assez considérable pour que

l'ensemble des réactions produise l'incandescence, et le phénomène se continue en s'accentuant de plus en plus, jusqu'à ce que le carbone séparé s'accumule en quantité suffisante pour boucher le tube.

Si le fer, le nickel et le cobalt, préparés à basse température, n'agissent qu'en raison de leur porosité, on doit obtenir avec tous les corps poreux le même résultat qu'avec ces métaux. C'est en effet ce qui a lieu avec le platine; le noir de platine, la mousse de platine, l'amiante platinée soumis à l'action d'un courant d'acétylène deviennent incandescents et la décomposition s'effectue encore, en effet, avec dépôt de carbone, formation d'hydrogène et de carbures pyrogénés; si le phénomène ne se produit pas de suite on le provoque en chauffant légèrement. Avec le noir de platine la réaction commence à froid et occasionne une élévation de température qui se maintient indéfiniment; si l'on emploie un mélange d'acétylène et d'hydrogène en excès, tout le carbure se change en éthane; si l'acétylène est en excès, il y a formation simultanée d'éthane et d'éthylène, ce dernier dominant mais toujours mélangé avec le premier et il ne se fait aucune production de matières liquides ou charbonneuses; la mousse de platine au-dessus de 180° donne lieu avec régularité aux mêmes réactions que le noir de platine.

La porosité des métaux paraît être la seule cause à laquelle il convient d'attribuer l'action que l'acétylène semble exercer sur eux. Cette action n'est en réalité qu'une transformation de ce gaz sous l'influence de la chaleur, quand il agit seul et une hydrogénation plus ou moins complexe quand on l'emploie mélangé avec des quantités variables d'hydrogène.

Éthylène. — Son action n'a été examinée que sur quelques métaux seulement.

Le *nickel* réduit de son oxyde par l'hydrogène et refroidi dans ce gaz, ne donne à froid aucune réaction quand on lui substitue un courant d'éthylène; mais à 300 degrés et plus haut, le métal foisonne peu à peu et se change en une masse noire très volumineuse, qui est du carbone léger dans lequel

le nickel est disséminé : la réaction est rapide quand on opère avec du métal réduit au voisinage de 300°, elle se produit encore quand la réduction a été faite au rouge, dans tous les cas, elle ne commence pas avant 300°, elle est déjà nette à 320° et s'accélère à mesure que la température s'élève davantage.

Si la colonne de métal est un peu longue tout l'éthylène disparaît, et il sort du tube un mélange à proportions variables d'éthane, de formène et d'hydrogène ; ces gaz ont une odeur qui rappelle celle des éthers de pétrole, ce qui indique la présence de traces de carbures forméniques supérieurs, mais ils sont en quantité extrêmement faible.

La proportion d'hydrogène est petite dans les gaz obtenus aux températures les plus basses ; à 325 degrés, le mélange contient environ : éthane, 60 %; formène, 30 %; hydrogène, 10 %; l'éthane diminue rapidement à mesure que la température s'élève et l'on n'en trouve plus que des traces aux environs du rouge sombre.

La réaction produite par le nickel est donc complexe; celle qui prédomine d'abord vers 325° est le dédoublement de l'éthylène en carbone et éthane :

$$3\,C^2H^4 = 2\,C^2H^6 + C^2 + 90^{cal},4 \text{ (1)}$$

mais déjà à cette température l'éthane commence à se séparer en formène et charbon :

$$2\,C^2H^6 = 3\,CH^4 + C + 10^{cal.},1 \text{ (1)}$$

et le formène lui-même est lentement décomposé en carbone et hydrogène libres, action qui devient notable au-dessus de 390 degrés. Comme le dédoublement de l'éthane et du formène se fait d'autant plus vite que la température est plus haute, il en résulte que le gaz obtenu comme produit de décomposition de l'éthylène sera de plus en plus riche, d'abord en formène, puis en hydrogène.

Lorsqu'on se sert d'une colonne de nickel réduit assez longue, ou bien qu'on fait passer le courant d'éthylène len-

(1) — : 90,4 = 2.23,3 — 3 (— 14,6).
(2) — : 10,1 = 3.18,9 — 2 23,3.

tement on peut arriver dès 325° à une transformation à peu près complète de l'éthylène en formène mêlé d'un peu d'hydrogène :

$$C^2H^4 = CH^4 + C + 33^{cal.},5 \text{ (1)}$$

La dose d'éthylène détruit par un poids donné de métal est très considérable, un atome de nickel réduit par l'hydrogène peut fixer 30 atomes de charbon.

Le *cuivre*, le *cobalt*, le *fer* réduits par l'hydrogène ne donnent pas de réaction avec l'éthylène, non plus que la mousse de *platine* ou celle de *palladium*.

— Si l'on recherche comment le nickel agit sur l'éthylène, il est assez difficile de se rendre compte de la décomposition de ce gaz. Il n'est pas possible de l'attribuer, comme celle de l'acétylène, à une action purement physique de laquelle résulte un dégagement de chaleur suffisant pour le décomposer car en effet le nickel est seul actif, le cobalt, le fer, etc., ne produisent aucune réaction, et d'autre part la décomposition de l'éthylène peut s'effectuer suivant un mécanisme très particulier en donnant lieu à du formène et du carbone presque exclusivement. Il se pourrait que le phénomène fût dû à l'existence d'une combinaison très instable de nickel et d'éthylène, se dédoublant en carbone, nickel et formène, et susceptible de se former et de se décomposer incessamment ; mais cette combinaison, si elle existe, n'a pu être isolée jusqu'à présent. [Sabatier et Senderens].

— Un mélange d'hydrogène et d'éthylène donne des phénomènes d'hydrogénation comparables à ceux qui se produisent avec l'acétylène. Quand, sur une colonne un peu longue de *nickel* réduit, maintenu au-dessous de 150°, on fait arriver les deux gaz, l'éthylène étant en excès, le nickel demeure inaltéré et ce que l'on recueille, après passage dans un flacon à brome et dans des laveurs à potasse, est de l'éthane sensiblement pur ; quelques grammes de métal suffisent à poursuivre l'opération pendant plusieurs heures, et l'on peut attribuer cette synthèse

(1) — : 33,5 = 18,9 — (— 14,6).

à la formation temporaire d'un composé d'éthylène et de nickel.

Avec du *cobalt* réduit, un mélange réglé d'hydrogène et d'éthylène réagit dès la température ordinaire avec formation d'éthane dans la partie antérieure du tube qui ne s'échauffe qu'à 50 ou 60°, puis cet échauffement local se transporte peu à peu jusqu'à la portion postérieure du tube et il cesse d'avoir lieu quand le cobalt légèrement carburé est devenu incapable de continuer la réaction sans échauffement extérieur ; si alors on le porte de 100° à 150°, l'action se rétablit et continue tant qu'on maintient la température ; il ne se condense pas de liquide, mais l'odeur des gaz qui se dégage, indique qu'ils contiennent des carbures forméniques supérieurs ; il se forme de l'éthane, le métal se carbure peu à peu et graduellement la vitesse de la réaction diminue. Au dessus de 300°, il se dépose dans les parties froides du tube, une petite quantité de carbures forméniques et les gaz renferment, avec du méthane, des proportions importantes d'éthylène et d'hydrogène.

Le *fer*, même réduit au-dessous de 400°, agit beaucoup moins bien que le cobalt, rien ne se produit à froid ; c'est seulement au-dessus de 400° que l'action commence et elle devient d'autant plus lente que le métal est plus carburé ; il se forme de l'éthane et une partie de l'éthylène se dégage non transformé.

Avec le *cuivre* très léger, capable de réaliser dès 130° l'hydrogénation de l'acétylène, celle de l'éthylène n'a pas lieu ; l'action ne commence qu'à 180°. Au-dessous de 300°, il n'y a aucune condensation de produits liquides, même avec excès d'éthylène, il ne se produit guère que de l'éthane et cela sans dépôt de charbon.

Le noir de *platine*, obtenu en réduisant par le zinc une solution chlorhydrique de chlorure platinique et séchant à froid le produit bien lavé, donne, à la température ordinaire, un échauffement avec formation régulière d'éthane ; mais l'élévation de température, qui se propage de la partie antérieure à la région postérieure du tube, disparaît bientôt en même temps que la réaction cesse ; la carburation légère du métal, a suffi pour lui enlever son activité. On peut la rétablir

en chauffant de 100° à 120°, mais la combinaison est lente et la réaction totale ne se réalise qu'au-dessus de 180°. La mousse de platine n'agit pas à froid et au-dessus de 180°, la réaction se passe régulièrement, comme avec le noir.

MM. Sabatier et Sanderens ont tiré des précédentes expériences une méthode générale directe d'hydrogénation de diverses substances. Sur du nickel récemment réduit et disposé en couche mince dans le tube même de réduction, on dirige les vapeurs de la matière à hydrogéner, entraînées par un courant d'hydrogène bien privé d'air; si le corps considéré a une tension de vapeur notable à la température ordinaire, il suffit de faire barboter l'hydrogène dans un flacon laveur contenant le liquide ; si celui-ci est peu volatil, on le fait arriver continuellement dans l'intérieur du tube déjà chauffé, par un ajutage capillaire de diamètre et de longueur convenables. Le métal conserve longtemps son activité due certainement à la formation de produits temporaires, tels que des hydrures instables, et il provoque de la sorte un grand nombre de réactions exothermiques qui ne peuvent être habituellement réalisées qu'à des températures élevées défavorables à la stabilité des produits ; cette activité s'affaiblit quand des réactions de dédoublement, se superposant à l'hydrogénation, occasionnent sur le nickel un dépôt notable de charbon.

MM. Sabatier et Senderens ont pu obtenir de cette façon l'hydrogénation régulière du benzène en hexahydrobenzène C^6H^{12}, du toluène, des xylènes, du cymène, du nitrobenzène en aniline, etc.

Action des métaux sur le sulfure de carbone.

Les vapeurs de sulfure de carbone attaquent un certain nombre de métaux en donnant du carbone et un sulfure ; M. Fremy a mis à profit cette réaction pour obtenir des sulfures cristallisés semblables aux sulfures naturels : le métal étant placé dans une nacelle de charbon introduite elle-même dans un tube de porcelaine vernie, on commence par

chasser l'air à l'aide d'un courant d'hydrogène, puis on fait arriver ensuite des vapeurs de sulfure de carbone dans le tube porté au rouge blanc ; on laisse refroidir enfin dans un courant de cette vapeur.

Le *fer* a donné lieu à la formation d'un sulfure Fe^4S^3, gris-jaunâtre, à reflets bronzés, formant dans la nacelle un lingot à cassure cristalline ; il est recouvert d'une couche noire contenant du fer et du carbone dans des proportions voisines de celles qui conviendraient à un carbure de formule FeC^2.

Vers 400 degrés, le *manganèse* se recouvre, sans fondre, d'une couche noirâtre, à cassure cristalline, à poussière vert olive et qui est formée de sulfure MnS contenant 8 à 9 centièmes d'un carbure de manganèse.

Quand on soumet le *nickel* à l'action des vapeurs de sulfure de carbone, on trouve dans la nacelle un mélange de deux substances faciles à séparer ; l'une noire, friable, parfois en poudre, est du proto-sulfure NiS ; l'autre est une masse fondue, d'aspect métallique, possédant un éclat jaunâtre qui rappelle celui du laiton et qui est du sous-sulfure Ni^2S.

Le *chrome* donne une matière gris foncé, dure, cassante, ressemblant à du graphite, et laissant, comme lui, une trace grise sur le papier ; c'est du sulfure Cr^2S^3 mêlé à 10 ou 11 °/₀ d'une substance que l'eau régale n'attaque pas et qui renferme du chrome et du charbon.

Quant au *plomb*, il se change avec facilité en cubes de galène.

Il y lieu de remarquer que le sulfure de carbone est une matière endothermique dont la vapeur est formée à partir de ses éléments avec une absorption de — 25, 4 calories, et M. Berthelot a montré qu'à la température à laquelle elle se forme, cette vapeur est partiellement dissociée ; lorsqu'on opère au rouge blanc, c'est donc en réalité un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de soufre en présence duquel on se trouve, et l'action du sulfure se complique de celle que la vapeur de soufre est susceptible d'exercer sur le métal considéré à la température de l'expérience.

Action des métaux sur les sels.

I. SELS BINAIRES. — **Sels binaires anhydres.** — D'une manière générale, un métal décomposera un composé binaire anhydre toutes les fois qu'en s'unissant à l'élément combiné au métal il donnera un composé plus exothermique que ne l'était le sel considéré; soit R un métalloïde combiné à un métal M, et M' un autre métal, et appelons q et q' les chaleurs de formation des composés MR et M'R ; si nous envisageons la réaction de substitution :

$$MR + M' = M'R + M + (q' - q)$$

la décomposition de MR par M' aura lieu lorsque $q' - q$ sera positif, et elle sera d'autant plus facile que la valeur de cette différence sera plus grande.

Les choses ne se passeront du reste pas toujours d'une manière aussi simple; suivant que la proportion du métal qu'on fait agir sur le sel sera plus ou moins grande, on pourra avoir substitution simple de M' à M, ou bien partage de l'élément R entre M et M'. Lorsque par exemple on chauffe un mélange d'antimoine en poudre et de chlorure mercurique, on peut avoir :

$$6\,HgCl^2 + 2\,Sb = 2\,SbCl^3 + 3\,Hg^2Cl^2 + 50^{cal.},8$$ (1)

ou : $$6\,HgCl^2 + 4\,Sb = 4\,SbCl^3 + 3\,Hg^2 + 45^{cal},8$$ (2)

réactions exothermiques toutes les deux.

Des actions secondaires pourront aussi rendre les phénomènes plus complexes : 1° les deux composés binaires en présence peuvent se combiner entre eux, celui qui se produit pouvant au moment de sa formation s'unir à une partie du sel sur lequel on fait agir le métal ; ainsi du sulfure d'antimoine chauffé avec du potassium sera partiellement décomposé et le sulfure alcalin formé s'unira avec une partie du sulfure métallique en excès pour constituer un sulfure double.

2° Il arrive souvent que le métal mis en liberté s'unit avec une partie de celui que l'on fait agir sur le composé

(1) — : 50,8 = 2.91,4 + 3.62,6 — 6.53,3.
(2) — : 45,8 = 4.91,4 - 6.53,3.

binaire, et forme avec lui un alliage; le zinc se comportera de cette façon dans presque toutes les circonstances.

3° Dans certains cas, les deux métaux qui, à un moment donné, se trouvent en présence, sont capables de se dissoudre simplement sans se combiner ; on pourra alors isoler le métal réduit, sous la forme de cristaux en enlevant, à l'aide d'un acide approprié, le métal réducteur en excès ; c'est ainsi qu'on peut obtenir des cristaux de chrome en réduisant son sesquichlorure par du zinc qui se change en chlorure en séparant du chrome qui se dissout dans le zinc en excès ; celui-ci traité par de l'acide azotique étendu, laisse finalement des petits cristaux brillants de chrome pur.

4° Lorsqu'on opère à une température telle que le composé binaire considéré soit en voie de dissociation, le métal ajouté déterminera la décomposition complète du sel, s'il est capable de former avec le métalloïde une combinaison, stable à la température de l'expérience; c'est ainsi qu'à haute température, le sulfure et le séléniure d'étain sont décomposés par le fer ; ils ont d'eux-mêmes une certaine tension de vapeur de soufre qui s'unit au fer dont le sulfure est indécomposable dans ces conditions, et l'équilibre de dissociation ne pouvant s'établir, tout l'étain se sépare pendant que le fer se change en protosulfure.

Nous examinerons pour chaque genre de sels les divers cas qui peuvent se présenter.

Sulfures. — On observe facilement le déplacement d'un métal par un autre dans les sulfures métalliques.

Le sulfure de mercure chauffé avec du zinc ou du cuivre, transformera ces métaux en sulfures pendant que du mercure se volatilisera ; à son tour, le sulfure d'argent sera réduit par le mercure :

$$Ag^2S + Hg = Hg\,S + 2\,Ag + 7^{cal.},9 \quad (1)$$

en outre, si le mercure est en excès, il se combinera à l'argent séparé pour former un amalgame. Il n'en est plus de même quand le sulfure d'argent est combiné à d'autres sulfures :

(1) —: 7,9 = 10,9 — 3,0.

la réduction est alors très incomplète, et cette propriété est importante à connaître au point de vue de la métallurgie de l'argent.

Les métaux alcalins, le fer, etc., décomposeront d'une manière analogue le sulfure d'antimoine ; on sait que le traitement par le fer est un des moyens employés pour extraire l'antimoine de son minerai sulfuré :

$$Sb^2S^3 + 3\ Fe = 3\ FeS + 2\ Sb + 37^{cal.},6$$ [1]

si le fer, ou le métal réducteur, quel qu'il soit, n'est pas en excès, une portion du sulfure d'antimoine demeure inaltérée et se combine au sulfure métallique qui s'est produit, pour former un sulfosel.

Le sulfure de plomb sera décomposé par un grand nombre de métaux chauffés à son contact, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, etc., dont les sulfures sont plus exothermiques que celui du plomb. Le traitement de la galène par le fer constitue précisément le principe de la métallurgie du plomb, par la méthode dite de précipitation ; on aura en effet :

$$PbS + Fe = FeS + Pb + 3^{cal.},7$$ [2]

Mis en présence du fer, le sulfure de zinc donnera lieu à une réaction endothermique :

$$ZnS + Fe = FeS + Zn - 19^{cal.},0$$ [3]

et cependant, au rouge-vif on observe la réduction complète de ce sulfure par le fer, il se produit du protosulfure de fer pendant que le zinc distille. La réaction a lieu ici grâce à la dissociation du sulfure de zinc sous l'action de la chaleur ; le soufre libre venant de cette dissociation se combine avec le fer qu'il rencontre, et l'équilibre se trouvant ainsi rompu, le sulfure de zinc continue de se décomposer, de manière à rétablir la tension de vapeur de soufre nécessaire à son existence dans ces conditions de température ; cette vapeur étant enlevée par le fer, au fur et à mesure de sa production, le sulfure de zinc se dissocie de proche en proche jusqu'à ce

(1) — : 37,6 = 3.24,0 — 34,4.
(2) — : 3,7 = 24,0 — 20,3.
(3) — : — 19,0 = 24,0 — 43,0.

que sa décomposition soit devenue totale. Il en sera de même si l'on remplace le fer par du plomb ou du cuivre, mais la réaction ne serait plus possible avec un métal dont le sulfure présenterait, à la température de l'expérience, une tension de dissociation supérieure à celle du sulfure de zinc.

Tous les sulfures dissociables par la chaleur, se décomposeront en présence d'un métal, comme le fait le sulfure de zinc.

Un métal peut d'ailleurs réduire son sulfure le plus sulfuré, en donnant un sous-sulfure ; c'est ainsi que le cuivre fait passer le sulfure cuivrique à l'état de sulfure cuivreux :

$$CuS + Cu = Cu^2S + 10^{cal},2 \text{ (1)}$$

que le fer transforme son bisulfure en protosulfure. Le sulfure cuivrique et le bisulfure de fer sont du reste dissociables par la chaleur, tandis que les sulfures cuivreux et ferreux ne le sont pas, de sorte que ces réactions pourraient encore se produire, même si elles étaient endothermiques ; en réalité il y aurait d'abord dissociation du premier sulfure grâce au concours de l'énergie calorifique, puis ensuite combinaison exothermique du soufre libre avec le métal qui se trouverait en contact avec lui.

Séléniures et Tellurures. — Ils se comporteront tout à fait comme les sulfures, en présence des métaux ; il n'a été fait à ce sujet que de très rares expériences.

Chlorures. — Un métal décomposera un chlorure, quand en s'unissant au chlore, il dégagera plus de chaleur que ne l'a fait le métal contenu dans le chlorure considéré. Les chlorures alcalins étant les plus exothermiques de tous, il en résulte que les métaux alcalins décomposeront tous les chlorures métalliques, et en effet une métallurgie spéciale fondée sur cette propriété a permis d'isoler des corps qui, à l'époque où ils ont été découverts, n'avaient pu être séparés par aucun autre procédé ; tels sont le magnésium et l'aluminium, que le sodium a permis non seulement d'isoler, mais même d'extraire industriellement de leurs chlorures, jusqu'au jour

(1) — : 10,2 = 20,3 — 10,1

où les procédés électrolytiques ont conduit à les préparer dans des conditions plus favorables.

La décomposition d'un chlorure par un métal est complète dans un grand nombre de cas : c'est ce qui se passe avec un chlorure quelconque et un métal alcalin ; on arrive à un résultat analogue quand on fait agir au rouge le magnésium ou le zinc sur le sesquichlorure de chrome, mais avec le cadmium la réaction serait plus difficile ; de même l'aluminium décompose totalement le chlorure de zinc au rouge :

$$2\ Al + 3\ Zn\ Cl^2 = Al^2\ Cl^6 + 3\ Zn + 31^{cal.},4$$ (1)

— Il peut arriver aussi que la décomposition d'un chlorure par un métal demeure incomplète, et qu'il soit ramené seulement à un degré inférieur de chloruration ; le fait peut tenir à deux causes :

1° A la proportion du métal réducteur qui peut être ou n'être pas en excès ; ainsi la plupart des métaux décomposent le chlorure mercurique, mais tantôt ils lui enlèvent tout son chlore en laissant du mercure qui forme un amalgame avec l'excès de métal réagissant, tantôt au contraire ils ne lui en enlèvent que la moitié en le transformant en chlorure mercureux ; avec le fer par exemple, on aura suivant que la quantité de métal sera plus ou moins grande :

$$6\ Hg\ Cl^2 + 6\ Fe = 6\ Fe\ Cl^2 + 6\ Hg + 173^{cal.},4$$ (2)

ou : $$6\ Hg\ Cl^2 + 2\ Fe = Fe^2\ Cl^6 + 3\ Hg^2\ Cl^2 + 60^{cal.},3$$ (3)

Sur cette propriété est fondée une méthode d'analyse des divers carbures et siliciures de fer.

2° A ce que la réaction du métal sur le chlorure inférieur serait endothermique ; ainsi l'antimoine ramènera le chlorure mercurique à l'état de chlorure mercureux, mais ne pourra aller au-delà, car :

$$3\ Hg^2Cl^2 + 4\ Sb = 2\ SbCl^3 + 6\ Hg - 5^{cal.},0$$ (4)

(1) — : 31,4 = 323,6 — 3.97,4.
(2) — : 173,4 = 6.82,2 — 6.53,3.
(3) — : 60,3 = 192,3 — 3.62,6 — 6.53,3.
(4) — : — 5,0 = 2 91,4 — 3.62,6.

l'argent se comportera de même, et ne réduira pas le chlorure mercureux :

$$Hg^2Cl^2 + 2\,Ag = 2\,AgCl + 2\,Hg - 4^{cal.},6$$ [1]

Comme nous l'avons vu pour les sulfures, un métal sera capable de réduire certains de ses chlorures pour les ramener à un état inférieur de chloruration, et le fait est normal, les quantités successives d'un élément qui se combinent avec une même quantité d'un métal, dégageant des quantités de chaleur qui vont en s'affaiblissant sans cesse.

C'est pour cette raison que le fer en excès, quand il agit sur du chlorure mercurique, ne peut donner lieu à la formation de chlorure ferrique comme lorsqu'il n'est qu'en petite quantité ; le métal en excès décompose en effet le perchlorure de fer pour le ramener à l'état de sel ferreux :

$$Fe^2Cl^6 + Fe = 3\,FeCl^2 + 54,^{cal.}3$$ [2]

Les métaux alcalins eux-mêmes peuvent donner lieu à des réactions de ce genre. M. Güntz l'a observé avec le lithium ; quand on chauffe au rouge un mélange d'un atome de ce métal avec une molécule de son chlorure, le métal se dissout rapidement dans le sel fondu et, si l'on opère dans un courant d'hydrogène, on obtient un produit homogène grisâtre, très dur, qui est le sous-chlorure Li Cl ; s'il y a excès de métal, il reste à la surface de la matière de laquelle on le détache facilement.

C'est très vraisemblablement à la production de sous-chlorures analogues que donne lieu le potassium, quand on le fond avec son chlorure dans un courant d'hydrogène ; il se produit en effet alors une masse bleu foncé, que l'eau décompose en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène et à la formation d'un mélange de potasse et de chlorure de potassium.

Il convient d'attribuer encore à une combinaison de cette nature les singularités que M. Limb a constatées dans l'électrolyse du chlorure de baryum. Quand on électrolyse

(1) — : — 4,6 = 2.29,0 — 62,6.
(2) — : 54,3 = 3.82,2 — 192,3.

ce sel fondu en se servant d'une lame de fer comme pôle négatif, d'une plaque de charbon comme anode, et en prenant le courant d'une dynamo, réglée pour maintenir entre ses bornes une différence de potentiel de 10 volts quel que soit le débit, on constate que si le courant est, au début, de 30 ampères, il tombe rapidement après quelques minutes à 2 ou 3 et il se forme un dépôt infusible, très résistant. Quand on agite fortement la lame de fer, sans la retirer du bain, le courant reprend son intensité primitive mais pour la perdre si cette lame reste immobile et si le dépôt reste adhérent à sa surface. Au bout de deux heures, il n'y a pas la moindre quantité de baryum sur les électrodes et comme un courant moyen de 10 ampères aurait dû, en deux heures, mettre en liberté :

$$0 \text{ gr.}, 0000105\,^{(1)} \times 68{,}5 \times 10 \times 2.3600 = 52 \text{ grammes}$$

environ de baryum métallique, il a dû se former quelque sous-chlorure de baryum.

L'électrolyse ne donne pas de meilleurs résultats quand au chlorure de baryum on substitue un mélange à parties égales de chlorures de baryum et de sodium, bien plus fusible que le premier de ces sels ; l'opération marche très régulièrement ; le chlore se dégage en abondance, comme dans le cas du sel pur, en produisant une sorte d'ébullition autour de l'anode, mais, même après 4 heures, on n'a pas obtenu de métal, alors que d'après la loi de Faraday il aurait dû y en avoir 260 grammes de mis en liberté (pour 25 ampères). L'analyse de la matière qui reste dans le creuset accuse une perte de chlore, il en manque environ le dixième de ce qu'il y aurait si le baryum et le sodium étaient entièrement à l'état de chlorures ordinaires, et M. Limb conclut de ces expériences qu'il a dû se former un sous-chlorure par l'action du baryum sur son chlorure en fusion ; ce métal se conduirait ici comme l'a fait le lithium entre les mains de M. Güntz.

Bromures. — Ils se comportent tout à fait comme les chlorures en présence des métaux et la réaction est encore

(1) — 0,0000105 étant le poids d'hydrogène mis en liberté en une seconde par un ampère.

réglée par la quantité de chaleur mise en jeu au moment de la combinaison du brome avec un métal déterminé.

Tantôt la décomposition sera complète, comme lorsqu'on fait agir par exemple le potassium sur du bromure de calcium :

$$Ca\,Br^2 + 2\,K = 2\,K\,Br + Ca + 36^{cal.},4$$ (1)

et ici, comme avec le chlorure de calcium, si l'on opère en présence de zinc on obtient après refroidissement un culot métallique très fragile, à cassure brillante, qui est un alliage de zinc et de calcium contenant environ 15 centièmes de ce métal.

Tantôt la décomposition demeurera incomplète et le résultat de la réaction sera deux bromures qui pourront se combiner entre eux : si par exemple on distille un mélange d'antimoine en poudre avec du bromure mercurique on obtiendra du tribromure d'antimoine et du bromure mercureux :

$$6\,HgBr^2 + 2\,Sb = 2\,(Sb\,Br^3) + 3\,Hg^2Br^2 + 23^{cal.},2$$ (2)

avec un excès d'antimoine on pourrait arriver à la décomposition complète mais la réaction :

$$3\,Hg^2Br^2 + 2\,Sb = 2\,(Sb\,Br^3) + 6\,Hg - 21^{cal.},2$$ (3)

endothermique, est difficile à réaliser.

Iodures. — Les iodures pourront, comme les sels précédents, donner lieu à une décomposition totale ; l'iodure de calcium, par exemple, traité par du sodium donne :

$$CaI^2 + 2\,Na = 2\,NaI + Ca + 15^{cal.},2$$ (4)

Cette réaction a été mise à profit par Liès-Bodart et Jobin qui, chauffant dans un creuset de fer un mélange de 7 parties d'iodure de calcium avec une de sodium, ont obtenu des globules brillants de calcium disséminés dans de l'iodure fondu en excès.

(1) — : 36,4 = 2.95,6 — 154,8.
(2) — : 23,2 = 2.61,4 + 3.48,0 — 6.40,6.
(3) — : — 21,2 = 2.61,4 — 3.48,0.
(4) — : 15,2 = 2.68,0 — 120,8.

De même l'iodure de mercure, traité par des métaux tels que le potassium, le zinc, etc., les change en iodures pendant que le mercure séparé forme un amalgame avec le métal en excès.

La réduction d'un iodure par un métal peut d'ailleurs aussi n'être que partielle. C'est ainsi que l'iodure mercurique sera décomposé par le plomb en iodure mercureux et iodure de plomb si le plomb n'est pas en excès :

$$2\,Hg\,I^2 + Pb = Pb\,I^2 + Hg^2\,I^2 + 18^{cal.},0 \ ^{(1)}$$

Dans le cas contraire, la réduction sera totale ;

$$Hg^2\,I^2 + Pb = Pb\,I^2 + 2Hg + 14^{cal.},2 \ ^{(2)}$$

et, de plus, le mercure formera un amalgame avec le plomb en excès ; l'argent et le cuivre agiront de même, l'étain donne un mélange d'iodure mercureux, d'iodure d'étain et d'un amalgame d'étain.

Les bromures et les iodures sont, comme les chlorures, capables d'être ramenés par leur propre métal à l'état de sels renfermant moins de brome ou d'iode.

Fluorures. — L'action des métaux sur les fluorures anhydres n'a pas été examinée ; elle donnerait certainement lieu à des phénomènes du même ordre que ceux que nous venons de constater. C'est ainsi que le potassium décompose au rouge les fluorures d'argent et de plomb, tandis qu'il est sans action sur celui de calcium ; la réaction :

$$Ca\,Fl^2 + 2K = 2K\,Fl + Ca + 4^{cal.},3 \ ^{(3)}$$

semble, au premier abord, exothermique, mais elle s'applique, à des matières solides, tandis qu'au rouge le fluorure de potassium au moins serait fondu, et sa chaleur de fusion, qui n'a pas été mesurée, ne permet pas de faire le calcul qui conviendrait pour une température élevée.

Cyanures. — Les cyanures alcalins en fusion sont susceptibles de dissoudre certains métaux en donnant des cyanures

(1) — : 18,0 = 39,8 + 28,6 — 2. 25,2.
(2) — : 14,2 = 39.8 — 25,2.
(3) — : 4,3 = 2.118,1 — 231,9.

doubles; c'est ce qui arrive avec le fer, qui donne des ferrocyanures, avec le platine, qui forme des platinocyanures, etc. Ces réactions n'ont pas été suffisamment étudiées.

Sels binaires en dissolution. — En agissant sur les composés binaires en présence de l'eau, les métaux donnent lieu à des réactions tout à fait semblables à celles qui se produisent en l'absence de ce dissolvant.

Décomposition complète. — Le cas le plus simple est celui où le métal se substitue purement et simplement à celui qui faisait partie du sel dissous et qui se trouve isolé; c'est ainsi qu'une solution de chlorure d'or est réduite par un grand nombre de métaux en donnant un dépôt d'or métallique. Suivant le degré de concentration de la liqueur, sa température et la nature du métal précipitant, le dépôt pourra être brun plus ou moins foncé, ou bien être cristallisé comme avec le plomb qui donne lieu à la formation d'or dendritique. Quelquefois, le métal peut se déposer sous la forme d'une éponge plus ou moins cohérente que l'on observe par exemple, quand on précipite des dissolutions peu concentrées de chlorure d'antimoine par de l'étain ou encore une solution froide de chlorure de thallium par le zinc, ou à 90°, la même solution par de l'aluminium. Quand la précipitation se fait par le mercure il y a formation d'un amalgame parfois cristallisé, tel que l'arbre de Diane qu'il donne dans une solution de nitrate d'argent, parfois non cristallisé comme lorsqu'on introduit le métal dans une dissolution de chlorure d'or. Le déplacement en présence de l'eau peut même avoir lieu sur un sel insoluble : ainsi l'iodure cuivreux bouilli avec de l'eau et du fer, du zinc ou de l'étain, donne un dépôt de cuivre métallique tandis que les métaux précipitants se changent en iodure dissous; ces réactions sont exothermiques, on a en effet, par exemple :

$$Cu^2I^2 + Zn = ZnI^2_{\text{dissous}} + 2\,Cu + 28^{\text{cal}},6$$ [1]

Réduction incomplète. — Il arrive fréquemment que la décomposition du sel dissous n'est que partielle et que

(1) — : 28,6 = 60,6 — 32,0.

l'élément électro-négatif se partage entre les deux métaux ; ainsi le mercure et l'argent mis en contact avec une solution de chlorure cuivrique donnent seulement un dépôt de chlorure cuivreux insoluble :

$$2\ CuCl^2_{dissous} + 2\ Ag = 2\ AgCl + Cu^2Cl^2 + 3^{cal.},8 \quad (1)$$

le fer. en agissant sur de l'iodure mercurique mis en suspension dans l'eau, le décompose d'abord en donnant les iodures Hg^2I^2 et FeI^2, puis si l'on chauffe doucement, l'iodure mercureux est réduit à son tour en donnant du mercure ; on a en effet :

$$2\ HgI^2 + Fe = Hg^2I^2 + FeI^2_{dissous} + 25^{cal.},9 \quad (2)$$
$$Hg^2I^2 + Fe = FeI^2_{dissous} + Hg^2 + 19^{cal.},1 \quad (3)$$

cette dernière réaction n'est cependant pas rigoureusement complète, il reste toujours un peu d'iodure mercureux non décomposé et dissous dans la solution d'iodure de fer ; peut-être est-il à l'état d'iodure double formé, à partir des iodures simples, avec dégagement de chaleur et par suite moins facilement décomposable.

Il va sans dire que ces réactions sont d'autant plus faciles à réaliser dans les mêmes circonstances qu'elles sont plus fortement exothermiques ; ainsi en considérant l'action que les divers métaux exercent sur une solution donnée, de chlorure mercurique par exemple, nous constaterons que la précipitation par le zinc et le cadmium est rapide en donnant du mercure qui forme avec les métaux en excès des amalgames cristallisés. Si q, q' q'', q''', etc., sont, dans les différents cas, les chaleurs que dégage le métal en excès pour former un amalgame avec le mercure séparé, on aura :

$$Hg\ Cl^2_{diss.} + Zn = Zn\ Cl^2_{diss.} + Hg_{amalgamé} + 62^{cal.},5 + q \quad (4)$$
$$Hg\ Cl^2_{diss.} + Cd = Cd\ Cl^2_{diss.} + Hg_{amalgamé} + 45^{cal.},9 + q' \quad (5)$$

avec le fer, l'action sera à peu près la même :

$$Hg\ Cl^2_{diss.} + Fe = Fe\ Cl^2_{diss.} + Hg + 49^{cal.},6 \quad (6)$$

(1) — : 3,8 = 2.29,0 + 70,8 — 2.62,5.
(2) — : 25,9 = 28,6 + 47,7 — 2.25,2.
(3) — : 19 1 = 47,7 — 28,6.
(4) — : 62,5 = 113,0 — 50,5.
(5) — : 45 9 = 96,4 — 50,5.
(6) — : 49,6 = 100,1 — 50,5.

elle sera beaucoup plus lente avec le bismuth et le plomb qui donnent à la fois du chlorure mercureux et du mercure :

$$Hg\,Cl^2{}_{diss.} + Pb = Pb\,Cl^2{}_{diss.} + Hg_{amalgamé} + 27^{cal.},4 + q'' \quad (1)$$

$$Hg\,Cl^2{}_{diss.} + \frac{1}{2}Pb = \frac{1}{2}Pb\,Cl^2{}_{diss.} + \frac{1}{2}Hg^2\,Cl^2 + 19^{cal.},7 \quad (2)$$

et plus lente encore avec le cuivre, la réaction :

$$Hg\,Cl^2{}_{diss.} + Cu = Cu\,Cl^2{}_{diss.} + Hg_{amalgamé} + 12^{cal.},0 + q''' \quad (3)$$

étant de toutes celles-ci, celle qui dégage le moins de chaleur.

Comme cas particulier, nous observerons encore la réduction d'un sel binaire dissous par son propre métal ; c'est ici, comme dans le cas des sels anhydres, la conséquence du fait, généralement constaté, que le premier atome du corps électro-négatif qui se combine à un métal, est celui qui dégage la plus grande quantité de chaleur ; ainsi le cuivre bouilli avec une solution de chlorure cuivrique donnera du chlorure cuivreux :

$$Cu\,Cl^2{}_{diss.} + Cu = Cu^2\,Cl^2 + 8^{cal.},3 \quad (4)$$

mais comme celui-ci recouvrira le métal d'un enduit insoluble, la réaction s'arrêtera bien vite ; il n'en sera plus de même si on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique qui dissoudra le chlorure cuivreux, celui-ci se formera alors en grande quantité et se précipitera pur, si l'on ajoute à la liqueur une certaine quantité d'eau capable de détruire la combinaison acide formée ; cette réduction du chlorure cuivrique par le cuivre, fournit le meilleur moyen de préparer le chlorure cuivreux.

De la même manière, l'étain agissant sur une solution de son tétrachlorure se dissoudra en le ramenant à l'état de chlorure stanneux :

$$Sn\,Cl^4{}_{diss.} + Sn = 2\,Sn\,Cl^2{}_{diss.} + 4^{cal.},3 \quad (5)$$

Avec les bromures et les iodures, les choses se passeront de la même manière.

(1) — : 27,4 = 77,9 — 50,5.
(2) — : 19,7 = 38,9 + 31,3 — 50,5.
(3) — : 12,0 = 62,5 — 50,5.
(4) — : 8,3 = 70,8 — 62,5.
(5) — : 4,3 = 2.81,3 — 158,3.

II. SELS OXYGÉNÉS. — **Sels oxygénés anhydres.** — L'action des métaux sur les sels oxygénés anhydres a été peu étudiée : à froid, rien ne se produit ; à chaud, un grand nombre de sels se décomposent, de sorte que ce ne sont plus eux qui agissent, mais seulement les produits de leur décomposition ; ainsi dans la plupart des circonstances, les chlorates, les azotates, jouent le rôle d'oxydants par rapport au métal avec lequel on les calcine. D'une manière générale celui-ci est oxydé, donnant tantôt un oxyde qui demeure à l'état de liberté, tantôt un oxyde qui se transforme en un sel ; le cuivre, par exemple, chauffé au rouge sombre avec de l'azotate de potasse, donne de l'oxyde cuivrique et de la potasse, tandis que dans les mêmes circonstances, l'antimoine se transforme en antimoniate alcalin.

Sels oxygénés dissous. — Richter a montré le premier que certains métaux peuvent être précipités de la dissolution d'un de leurs sels, par d'autres métaux qui viennent prendre leur place. Si dans une solution de nitrate d'argent, par exemple, on plonge une lame d'un métal plus oxydable que l'argent, celui-ci se précipite, la lame métallique se dissout en partie, et dans cette réaction, comme dans toutes celles qui lui sont analogues, le métal précipitant se substitue à celui du sel primitif, sans qu'il y ait absorption ou dégagement d'aucun gaz et de plus la liqueur qui était neutre avant la précipitation l'est encore après. Si l'on détermine par l'expérience le poids des divers métaux capables de précipiter 108 grammes d'argent, on trouve des nombres qui représentent les *poids atomiques* de ces métaux, quand il ne s'est pas produit de réactions secondaires qui viennent, comme c'est le cas le plus fréquent, compliquer les phénomènes.

Il n'y a pas lieu d'examiner l'action qu'exercent sur les solutions métalliques les métaux qui décomposent facilement l'eau à la température ordinaire, puisque ceux-ci se transforment rapidement en oxydes, et que ce sont ces derniers qui agissent alors sur le sel considéré.

— D'une façon générale, un métal agissant sur un sel

dissous en déplacera le métal, toutes les fois qu'en se substituant à lui il donnera lieu à un dégagement de chaleur; le fer et le zinc, par exemple, précipiteront de leurs dissolutions : l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, le mercure, l'argent, le platine, l'or, etc., car on a :

$$SO^4Cu_{diss.} + Fe = SO^3,FeO_{diss.} + Cu + 37^{cal.},4 \text{ (1)}$$

$$Az^2O^5, Ag^2O_{diss.} + Zn = Az^2O^5,ZnO_{diss.} + 2\,Ag + 85^{cal.},7 \text{ (2)}$$

Ces mêmes corps seront au contraire sans action sur les sels de manganèse, de magnésie, d'alumine, etc., ainsi que sur ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux, car ils donneraient lieu à des actions endothermiques telles que :

$$SO^4Mn_{diss.} + Zn = SO^4,ZnO_{diss.} + Mn - 15^{cal.},2 \text{ (3)}$$

$$Az^2O^5,MgO_{diss.} + Fe = Az^2O^5,FeO_{diss.} - 85^{cal.},9 \text{ (4)}$$

et comme les différentes bases métalliques en s'unissant à un même acide étendu, pour former un sel dissous, dégagent des quantités de chaleur qui sont peu différentes les unes des autres, il en résulte que c'est la chaleur d'oxydation du métal qui jouera le principal rôle, et qu'il n'est pas loin de la vérité de dire qu'*un métal en déplace un autre dans un sel dissous quand sa chaleur d'oxydation est supérieure à celle du métal combiné* ; aussi les sels d'argent, d'or et de platine, métaux dont les oxydes sont très peu exothermiques, sont-ils décomposés par presque tous les autres métaux.

Réactions secondaires. — Il faut d'ailleurs tenir un très grand compte des réactions secondaires qui peuvent modifier la nature du précipité, entraver ou arrêter complètement la précipitation.

Si par exemple le nouveau sel formé est insoluble, il recouvrira le métal précipitant et arrêtera la réaction ; c'est ce que l'on constate avec le plomb et un sulfate. Il en sera de même quand le métal précipité formera, autour du précipitant, une couche continue empêchant complètement le contact de ce

(1) — : 37,4 = 234,9 — 197,5.
(2) — : 85,7 = 131,7 — 46,0.
(3) — 15,2 = 248,0 — 263,2.
(4) — : — 85,9 = 119,0 — 204,9.

dernier avec le liquide ; on en trouve un exemple dans l'action du fer sur une solution acide de trichlorure d'antimoine, il se recouvre bientôt d'une couche d'antimoine très adhérente et imperméable. Le même fait se présente dans l'étamage par voie humide des petits objets de cuivre ou de laiton, qui, bouillis avec une solution de tartrate de protoxyde d'étain, par exemple, se recouvrent d'une couche mince et uniforme d'étain qui, très adhérente au métal sous-jacent, le protège contre toute action ultérieure de la liqueur, si bien que le dépôt métallique a toujours une extrême minceur. Enfin lors de la substitution d'un métal à un autre, il peut se produire des alliages et nous en trouverons un exemple dans les faits observés par M. Destrem, lors de l'action du zinc sur les sels de cuivre. Si l'on plonge une lame de zinc pur dans une solution d'un sel de cuivre à acide fort (sulfate, azotate, etc.), le dépôt de cuivre formé est peu adhérent, pulvérulent, marron ou noirâtre ; dans les liqueurs légèrement alcalines, il est rouge et parfaitement adhérent. Si le sel est à acide faible, le dépôt adhère encore fortement à la lame de zinc, mais il est jaune laiton ; de plus la lame de zinc subit une augmentation de poids après les premiers instants d'immersion, puis il y a ensuite diminution jusqu'à ce que la variation soit constante. M. Destrem admet qu'au commencement de l'immersion il y a formation sur le zinc d'alliages plus ou moins riches en cuivre ; car si l'on passe rapidement à la surface des dépôt jaunes une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique fort, elle laisse une traînée rouge de cuivre comme elle fait à la surface d'un laiton, cet acide dissolvant plus rapidement le zinc que le cuivre.

En définitive, un ensemble de réactions secondaires vient, dans la plupart des cas, compliquer singulièrement des phénomènes qui, au premier abord, paraissent devoir présenter une très grande simplicité.

— Un métal peut, comme lorsqu'il s'agissait de sels binaires, agir sur la dissolution d'un de ses sels oxygénés, et dans ce cas, il n'y a pas précipitation de métal, mais ordinairement réduction de l'oxyde ou de l'acide du sel. Une solution d'azotate mercurique que l'on fait bouillir, ou que l'on abandonne

quelque temps à froid, avec un excès de mercure, se change en un mélange d'azotates mercureux ; quand on fait agir des lames de plomb sur une solution de son azotate, c'est cette fois sur l'acide azotique que la réduction porte et l'on trouve au bout de quelque temps de l'azotite de plomb dans la liqueur.

Lorsqu'on plonge une lame d'étain dans une solution chlorhydrique concentrée de protochlorure d'étain surmontée d'une couche d'eau, il se forme rapidement de très beaux cristaux d'étain au voisinage de la surface de séparation des deux liquides; on en obtient de cadmium exactement de la même manière, mais il ne s'agit pas ici en réalité d'une précipitation chimique du métal : M. Metzner et moi avons établi, qu'il n'y a là rien autre chose qu'un phénomène d'électrolyse, le système constitué par la barre de métal et les deux liquides, revenant à deux électrodes identiques plongeant dans des solutions différentes séparées par leur surface de contact. La force électromotrice peut être attribuée à deux sources : d'une part le contact de l'étain avec la liqueur acide qui le dissout, de l'autre le contact des liquides, par la surface commune desquels l'acide chlorhydrique se diffuse dans l'eau avec un dégagement notable de chaleur en produisant un courant allant de la liqueur acide à l'eau, à travers la surface de séparation.

Action des métaux sur les alcools

Les *métaux alcalins* agissent à la température ordinaire sur les alcools liquides de la série grasse, en se substituant à une partie de leur hydrogène ; avec l'alcool *méthylique*, par exemple on a :

$$CH^4O_{\text{liquide en excès}} + Na = CH^3NaO_{\text{diss.}} + H + 48^{\text{cal.}},0$$
$$CH^4O_{\text{liquide en excès}} + K = CH^3KO_{\text{diss.}} + H + 50^{\text{cal.}},9$$
$$CH^4O_{\text{liquide en excès}} + Li = CH^3LiO_{\text{diss.}} + H + 55^{\text{cal.}},1$$

Mis en contact avec de l'alcool *éthylique* pur, le potassium prend un mouvement gyratoire et dégage de l'hydrogène, pendant que l'éthylate de potasse formé se dissout dans l'alcool en excès :

$$C^2H^6O_{\text{liq.}} + K = C^2H^5KO_{\text{diss.}} + H + 49^{\text{cal.}},2$$

même réaction, quoique moins vive avec le sodium; la quantité de chaleur dégagée $44^{cal.},7$ est cependant assez grande pour fondre le métal qui roule à la surface du liquide sous la forme d'un globule fondu, en dégageant de l'hydrogène; l'alcoolate, qui se dissout dans la liqueur, cristallise par refroidissement. Le lithium se comporte de même en dégageant $51^{cal.},1$.

Du thallium en lames placé dans le vide, au-dessus d'un vase renfermant de l'alcool absolu, est attaqué à froid par les vapeurs de ce liquide; il se dissout peu à peu en donnant naissance à une liqueur ambrée, lourde, qui se rassemble au fond de l'alcool et qui constitue l'éthylate de thallium.

Les alcools *propylique, amylique, caprylique* se comportent de même; avec les métaux alcalins ils donnent un dégagement d'hydrogène et formation d'alcoolates plus ou moins solubles dans l'alcool considéré. Les alcools à poids moléculaire élevé, solides à la température ordinaire, paraissent être sans action.

Les métaux alcalins agissent aussi sur les alcools *diatomiques* avec mise en liberté d'hydrogène; il se forme d'abord un produit monosubstitué, et ensuite une matière dans laquelle deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux du métal alcalin; le *glycol* par exemple, donne d'abord le glycol monosodé :

$$C^2H^6O^2{}_{liq.} + Na = C^2H^5Na\,O^2{}_{sol.} + H + 39^{cal.},0$$

puis, à 180 degrés, la réaction se termine par la formation du glycol disodé :

$$C^2H^6O^2{}_{liq.} + Na^2 = C^2H^4Na^2O^2{}_{sol.} + H^2 + 66^{cal.},7$$

La *glycérine*, quoique plus difficilement attaquable, donne successivement ses deux premiers alcoolates $C^3H^7NaO^3$ et $C^3H^6Na^2O^3$ avec mise en liberté d'hydrogène. Les alcools d'un degré plus élevé d'atomicité ne donnent lieu, en général, à aucune réaction.

L'étude de l'action des métaux facilement oxydables sur les alcools à froid, n'a été faite d'ailleurs que d'une façon très sommaire. A température relativement haute, les réactions semblent être d'une autre nature; c'est ainsi que des

vapeurs d'alcool méthylique agissant au rouge sombre sur du zinc en poudre, donnent en même temps que de l'oxyde de zinc, un dégagement d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Les *phénols* sont, eux aussi, décomposés par les métaux alcalins ; il se forme de l'hydrogène, et un phénate cristallisé, on a, par exemple :

$$C^6H^6O_{sol.} + K = C^6H^5KO_{sol.} + H + 46^{cal.},0$$
$$C^6H^6O_{sol.} + Na = C^6H^5NaO_{sol.} + H + 39^{cal.},7$$

ces réactions ont été moins étudiées encore que celles des alcools.

Quant aux métaux autres que les alcalins, ils paraissent n'agir ni sur les alcools, ni sur les phénols, au moins à la température ordinaire.

CHAPITRE IX. — RETOUR DES MÉTAUX AU SOL

Lorsqu'un métal a été extrait de ses minerais, il n'est pas inaltérable et ne demeure pas inaltéré ; sous l'influence d'agents divers, il disparaît peu à peu, et il y a lieu de se demander ce que deviennent les masses métalliques que l'industrie isole sans cesse et utilise de tant de façon différentes.

Quel que soit l'usage d'un métal, il se trouvera nécessairement en contact avec l'atmosphère, avec les eaux qui circulent à la surface de la terre, où bien il sera enfoui plus ou moins profondément dans le sol.

Action des agents atmosphériques et des eaux naturelles. — Dans l'atmosphère, il rencontrera outre les éléments de l'air : oxygène, azote, acide carbonique et vapeur d'eau, d'autres substances qui s'y trouvent d'une manière accidentelle : des vapeurs acides au voisinage des volcans ; de l'hydrogène sulfuré, du gaz ammoniac, en quantités fort minimes, mais dont on peut déceler des traces un peu partout ; en un mot toutes les matières gazeuses, ou même solides, dont la présence a été reconnue dans l'air atmosphérique.

L'*oxygène* sec n'agit pas à froid, mais il n'en est plus de même quand il est humide : l'oxyde formé dans ces conditions s'unit à la vapeur d'eau et la production d'un hydrate dégage une quantité de chaleur supplémentaire, en général assez faible d'ailleurs ; de plus l'acide carbonique peut s'unir à l'oxyde formé et déterminer, par la quantité nouvelle d'énergie que met en jeu la formation d'un carbonate hydraté à partir de ses éléments acide, base et eau l'altération d'un

métal qui demeurerait inattaqué sans le concours réuni de ces diverses circonstances. Ainsi le fer ne s'altère pas à froid dans l'oxygène sec, pas davantage dans de l'eau parfaitement privée de ce gaz et d'acide carbonique, mais au contact de l'air atmosphérique humide, il s'oxyde à la température ordinaire, avec formation de carbonate ferreux, on a en effet :

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{CO}^2 + \mathrm{O} + \mathrm{Eau} = \mathrm{CO}^2,\mathrm{FeO}_{\mathrm{hydr.}} + 84^{\mathrm{cal.}},5$$ (1)

le carbonate ferreux étant lui-même très oxydable, au contact de l'oxygène de l'air donne :

$$2\,(\mathrm{CO}^2,\mathrm{FeO})_{\mathrm{hydr.}} + \mathrm{O} = 2\,\mathrm{CO}^2 + \mathrm{Fe}^2\,\mathrm{O}^3{}_{\mathrm{hydr.}} + 24^{\mathrm{cal.}},1$$ (2)

de sorte que finalement le fer se change en peroxyde hydraté, il se rouille, et en même temps que la rouille il se forme toujours par un mécanisme actuellement mal connu, une certaine quantité de sels ammoniacaux. Comme la rouille est perméable à l'air et à l'humidité, l'attaque du métal se continue peu à peu et au bout d'un certain temps une masse de fer peut être entièrement transformée en peroxyde plus ou moins friable qui se détache par fragments : ceux-ci se disséminent, et finalement au bout d'un temps très variable, la masse de fer a tout entière disparu.

On peut dans certains cas, et pour des objets de petite dimension, éviter la rouille, en les maintenant immergés dans une dissolution alcaline faible qui, absorbant l'acide carbonique de l'atmosphère, ne lui permet pas d'arriver jusqu'au métal.

Le magnésium, le zinc, le cadmium, s'altèrent de la même façon à l'air humide. Le magnésium, qui est le plus oxydable, s'oxyde le plus vite, et comme son oxyde attire l'acide carbonique, il forme un hydrocarbonate peu adhérent qui se réduit facilement en poussière, si bien que peu à peu, la corrosion du métal devient profonde ; le zinc agit de même, avec moins d'énergie, son oxyde étant beaucoup moins exothermique que la magnésie et il forme aussi un hydrocarbonate, mais qui est très adhérent ; quant au cadmium, le moins

(1) — : 84,5 178,8 — 94,3.
(2) — : 24,1 = 2 94.3 + 193,1 — 2.178,8.

oxydable de ces trois métaux, il ne s'altère que très lentement en se recouvrant d'un enduit grisâtre renfermant de l'acide carbonique.

A température élevée l'action de l'oxygène est beaucoup plus énergique, le plomb, l'étain, fondus à l'air se recouvrent presque immédiatement d'une couche d'oxyde ; le mercure, qui se couvre lentement d'un enduit gris à la température ordinaire, absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique quand il est près de son point d'ébullition ; le cuivre, bien avant le rouge sombre, se ternit, se revêt d'une couche, rouge à l'intérieur où elle est formée de sous-oxyde de cuivre Cu^2O, noire à l'extérieur qui est constitué par de l'oxyde cuivrique CuO, et qui se détache avec facilité sous la forme d'écailles ; le fer s'oxyde plus facilement encore et le travail de ce métal au rouge sombre en détache des quantités considérables d'oxyde magnétique presque pur qui forme les *battitures* de fer.

— L'oxygène sec peut également déterminer des réactions qui ne sauraient avoir lieu en son absence ; ainsi par exemple on sait que le gaz acide chlorhydrique sec n'agit pas sur le mercure, même au bout de plusieurs années de contact à la température ordinaire, et pas davantage à 400° ; il en est tout autrement quand l'oxygène intervient : un mélange des deux gaz, placé dans une éprouvette sur le mercure à 21°, donne lieu à une action lente et progressive à la production d'un corps blanc qui est du calomel avec quelque trace d'oxychlorure :

$$2\,HCl + O + 2\,Hg = Hg^2Cl^2 + H^2O + 87^{cal.},6 \quad (1)$$

aussi M. Berthelot a-t-il observé que lorsqu'on conserve du gaz acide chlorhydrique dans des flacons renversés sur le mercure, les bulles d'air adhérentes aux parois suffisent pour donner lieu à la formation de petites quantités de chlorure mercureux.

Le même phénomène se passe avec la plupart des métaux qui ne décomposent pas directement l'acide chlorhydrique à froid, comme l'argent, ou qui n'agissent que très faiblement

(1) — : 87,6 = 62,6 + 69,0 — 2.22,0.

sur lui comme le plomb et le cuivre ; une goutte de cet acide déposée sur une lame de cuivre au contact de l'air donne lieu très rapidement à la formation d'oxychlorure.

Dans un grand nombre de circonstances l'attaque des métaux se manifeste quand les actions de l'eau et de l'air se trouvent réunies seules, ou combinées à celle de certains acides :

L'hydrogène sulfuré sec et froid ne saurait agir sur l'argent dont le sulfure est si peu exothermique :

$$Ag^2 + H^2S_{gaz} = Ag^2S + H^2 - 1^{cal.},8 \ (^1)$$

absorbe en effet de la chaleur ; mais les choses se passeront tout autrement si l'on opère à l'air humide, l'oxygène décomposera exothermiquement l'hydrogène sulfuré :

$$H^2S_{dissous} + O = H^2O + S + 59^{cal.},5 \ (^2)$$

et le soufre mis en liberté se combinera avec l'argent en dégageant 3 calories ; ce métal, exposé à rencontrer des vapeurs sulfureuses et de l'air humide, donnera donc lieu à la réaction exothermique :

$$H^2S_{dissous} + Ag^2 + O = Ag^2S + H^2O + 62^{cal.},5 \ (^3)$$

aussi, dans toutes les circonstances où l'air contiendra des traces d'hydrogène sulfuré, l'argent se recouvrira d'une couche noire de sulfure, comme le prouve l'expérience de tous les jours.

Tel métal, inaltérable à l'air, inaltérable par un acide déterminé, sera facilement attaqué, au contraire, quand ces corps se trouveront réunis, c'est-à-dire quand la chaleur dégagée par l'oxydation du métal pourra s'ajouter à celle que met en jeu la réaction de l'oxyde formé sur l'acide qui se trouve mis en sa présence.

L'oxyde de cuivre est assez peu exothermique pour que le métal ne soit pas attaqué à froid par l'oxygène sec :

$$Cu + O = CuO + 39^{cal.},7$$

(1) — : — 1.8 = 3,0 — 4,8
(2) — : 59,5 = 69,0 — 9.5.
(3) — : 62,5 = 3,0 + 69,0 — 9,5.

Il ne le sera pas davantage par une solution étendue d'acide chlorhydrique :

$$Cu + 2\,H\,Cl_{dissous} = Cu\,Cl^2_{dissous} + H^2 - 16^{cal.},3$$ (1)

et, cependant, ce métal, inattaquable par l'air et par l'acide chlorhydrique seuls, donne rapidement une liqueur verte contenant du chlorure cuivrique, quand on l'abandonne à l'air humide en présence d'acide chlorhydrique, on a, en effet :

$$Cu + O + 2\,H\,Cl_{dissous} = Cu\,Cl^2_{dissous} + H^2O + 52^{cal.},7$$ (2)

Nous avons vu (p. 319) que le mercure est attaqué par l'acide chlorhydrique à froid en présence de l'oxygène sec, il en sera de même quand on opèrera au contact de l'eau ; l'argent, qui, comme le cuivre, résiste à froid à l'oxygène et à l'acide chlorhydrique, donnera du chlorure quand on fera agir sur lui ces deux corps simultanément :

$$2\,Ag + O + 2\,H\,Cl = 2\,Ag\,Cl + H^2O + 83^{cal.},0$$ (3)

et une dissolution d'acide chlorhydrique se comportera comme le gaz. C'est en vertu de réactions analogues que des lames de plomb amalgamé, agitées dans un flacon plein d'air avec un peu d'acide sulfurique étendu, donnent lieu à la formation de sulfate de plomb : il se produit même dans cette réaction des traces d'eau oxygénée, qui trouve dans la chaleur dégagée par la formation du sulfate l'énergie supplémentaire nécessaire à sa formation endothermique.

Nous avons établi, M. Metzner et moi, que l'antimoine et le bismuth ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique pur et qu'il ne se dégage jamais d'hydrogène quand on met ces substances en contact ; cependant, une dissolution d'acide chlorhydrique, versée sur de l'antimoine ou sur du bismuth, en dissout toujours une certaine quantité quand l'expérience n'est pas faite à l'abri de l'air. Le fait tient à ce que l'oxygène dissous dans la liqueur oxyde le métal, et l'oxyde formé se combine avec l'acide chlorhydrique pour donner du chlorure. L'oxydation de l'antimoine comme celle du bismuth

(1) — : — 16,3 = 62,5 — 2. 39,4.
(2) - : 52,7 = 62,5 + 69,0 — 2. 39,4.
(3) — : 83,0 = 2. 29.0 + 69,0 — 2. 22,0.

est fort exothermique et elle a lieu à froid par l'oxygène de l'air dissous dans l'eau, on s'en assure en exposant de l'antimoine divisé dans un vase contenant de l'eau et librement ouvert dans l'atmosphère, le métal ne tarde pas à se recouvrir de petites aiguilles blanches d'acide antimonieux ; il en résulte qu'il suffit de laver un objet d'antimoine ou de bismuth avec de l'eau froide ou chaude mais aérée, pour le dissoudre lentement. Avec la liqueur acide on peut rendre très manifeste le rôle que joue l'oxygène : si l'on mouille avec cette solution une tache d'antimoine déposée sur une soucoupe de porcelaine, elle ne tarde pas à disparaître ; mais si l'on verse sur cette tache une couche un peu épaisse d'acide chlorhydrique dissous dans de l'eau bien privée d'air, celle-ci empêche l'arrivée de l'oxygène jusqu'au métal pendant un temps plus ou moins prolongé et peut retarder pendant longtemps la dissolution de la tache.

C'est par des actions de cette nature que le cuivre se recouvre de vert de gris. Cette substance est un mélange à proportions variables de sels basiques de cuivre renfermant de l'hydrocarbonate quand il s'est formé à l'air, des acétates quand il a pris naissance au contact de vapeurs d'acide acétique, des sels d'acides gras quand il s'est produit au contact de corps gras ; mais le mécanisme de la formation est toujours le même : l'oxygène et les corps acides se trouvant réunis, l'oxydation du cuivre a eu lieu grâce à la chaleur que dégage l'oxyde en se combinant à l'acide, et l'altération du métal, qui ne se fait pas à froid par les deux corps séparés, a lieu quand ils sont réunis, et provoque peu à peu la destruction du métal. On a même recours industriellement à cette action pour préparer le *verdet* de Montpellier (mélange d'acétates sesquibasique, bibasique et tribasique de cuivre) employé comme matière colorante ; on l'obtient en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec des couches de marc de raisin, ou séparées par des morceaux de drap imbibés de vinaigre : au bout de quelques semaines le métal se recouvre de croûtes bleuâtres de vert de gris, peu adhérentes et faciles à détacher.

Le plomb est aussi très fortement attaqué, quand on l'expose à un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et de

vapeur d'acide acétique ; l'oxygène agissant en même temps que l'acide acétique, forme de l'acétate tribasique de plomb, et l'acide carbonique décompose ce dernier en donnant de l'acétate neutre et du carbonate de plomb hydraté. La transformation de ce métal en céruse, par le procédé hollandais, a précisément ces réactions pour bases : des grilles de plomb sont placées dans des pots évasés en terre au fond desquels est une couche de vinaigre de qualité inférieure et chacun d'eux est recouvert d'un disque de plomb qui le ferme complètement. Les pots ainsi préparés sont placés les uns à côté des autres dans une couche de tannée ou de fumier et on superpose plusieurs de ces couches en les séparant par des madriers et des planches, de manière à laisser l'air circuler dans l'intérieur de la masse : la tannée ou le fumier en fermentant s'échauffent, réduisent une partie du vinaigre en vapeurs, et en même temps ils dégagent l'acide carbonique nécessaire à la formation du carbonate. Au bout de 2 ou 3 mois le plomb est, sous une grande épaisseur, transformé en céruse peu adhérente que l'on sépare, par un battage, du plomb resté inaltéré.

Il est évident que sous l'influence de l'air, de l'acide carbonique et des vapeurs acides qui se trouvent dans l'atmosphère, le cuivre et le plomb ne se transformeront pas en vert-de-gris ou en céruse avec la rapidité que cette altération met à se faire dans l'industrie, quand on réunit toutes les conditions favorables, mais la même action s'opérera avec lenteur, et les métaux seront attaqués de plus en plus profondément. Le vert-de-gris, le carbonate de plomb n'étant pas imperméables, se détachent par fragments, si bien que la cause d'altération du métal demeurant persistante, celui-ci finira par disparaître à l'état de poussière saline qui se disséminera sous l'influence des vents, de l'eau, bref des agents atmosphériques.

— Les substances salines peuvent à leur tour attaquer au contact de l'air les matières métalliques : une solution de sel marin abandonnée dans l'atmosphère avec des lames d'argent donne du chlorure d'argent et de la soude, on aura :

$$2\,Ag + 2\,Na\,Cl_{diss.} + O = Na^2\,O_{diss.} + 2\,Ag\,Cl + 14^{cal.},7$$ (1)

(1) —: 14,7 = 144,9 + 2.29,0 + 2.94,1.

et le chlorure d'argent se dissout partiellement dans le sel marin en donnant un chlorure double presque totalement dissocié dans les liqueurs étendues. Si en effet on immerge des lames d'argent pur dans des solutions concentrées de chlorures de potassium ou de sodium préalablement saturées de chlorure d'argent, et si l'opération se fait dans des flacons bouchés à l'émeri, on voit qu'au bout de 3 à 4 ans, l'argent a été peu à peu attaqué. Les bouchons à l'émeri permettent une lente circulation d'air à l'intérieur des flacons en conséquence des variations de pression et de température, et il se forme des cristaux très fins de chlorures doubles en groupes mamelonnés qui adhèrent fortement aux lames (Berthelot)

Les iodures alcalins, dissous ou fondus, dissolvent aussi l'argent avec l'aide de l'oxygène ; il se produit un alcali et de l'iodure d'argent qui, avec une partie de l'iodure alcalin, forme un sel double qu'on retrouve dissous ou fondu, lui aussi, avec l'excès d'iodure alcalin. En présence de l'eau nous aurons :

$$4\,KI_{diss.} + 2\,Ag + O = K^2O_{diss.} + 2\,(AgI, KI)_{diss.} + 32^{cal.},4 + 2\,q \quad (1)$$

q étant la chaleur que dégage l'iodure d'argent en se combinant avec l'iodure alcalin dissous, pour faire l'iodure double en dissolution. Avec l'iodure fondu, l'oxygène s'unit directement à l'iodure alcalin en formant de la potasse et de l'iodate de potasse pendant que de l'iode est mis en liberté, et c'est cet iode qui forme directement à son tour, avec l'argent, de l'iodure dont la combinaison avec l'iodure alcalin, produit un iodure double :

$$6\,KI_{fondu} + 2\,Ag + 7O = I^2O^5,K^2O + K^2O + 2\,(AgI,KI)_{fondu} + 58^{cal.},0 + q_1 \quad (2)$$

q_1, étant la chaleur de combinaison de l'iodure de potassium, avec l'iodure d'argent. Le nombre 58,0 n'est d'ailleurs qu'approché ; il est calculé avec les données relatives aux corps solides, les chaleurs de fusion des sels considérés n'ayant pas été déterminées.

(1) — : 32.4 = 165,2 + 2 (8,6 + 75.0) — 4.75,0
(2) — : 58.0 = 252,2 + 98,2 + 2 (14,2 + 80,2) + 6.80,2

Grâce à une réaction de cette espèce, le chlorure mercurique qui est décomposé par l'étain en formant du calomel et du chlorure stanneux, forme du bioxyde d'étain quand on opère en présence de l'air : l'oxygène en effet s'unit à froid au protochlorure d'étain dissous pour donner du bioxyde et du bichlorure d'étain qui ensemble donnent des oxychlorures hydratés.

L'oxydation rapide du cuivre dans l'eau de mer doit être attribuée à une cause analogue : l'acide carbonique et l'oxygène déterminent la production à la surface du métal, d'une couche de carbonate hydraté qui se dissout progressivement dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique qu'elle contient ; aussi les plaques qui servent au doublage des navires sont-elles rapidement corrodées.

-- Un métal pourra également décomposer des sels binaires grâce à l'intervention d'un corps auxiliaire en l'absence duquel la réaction est impossible ou plus difficile. Le sulfure d'argent que le fer ne décompose pas à froid, est cependant réduit par lui en présence d'un acide étendu ; mais alors cet acide est décomposé par le fer en donnant un sel de protoxyde, avec mise en liberté d'hydrogène et ce gaz réduit le sulfure d'argent à la faveur de la chaleur dégagée par la réaction ; on aura par exemple avec de l'acide chlorhydrique étendu :

$$Ag^2S + Fe + 2HCl_{diss.} = FeCl^2_{diss.} + H^2S_{diss.} + Ag^2 + 27^{cal.},8 \quad (1)$$

Le platine lui-même se dissout au contact du cyanure de potassium fondu au rouge sombre, ou quand on le fait bouillir avec une dissolution concentrée de ce sel : il se dégage de l'hydrogène pur et il se forme de la potasse ainsi que du platino-cyanure de potassium :

$$4KCy_{diss.} + H^2O + Pt = PtCy^2,2KCy_{diss.} + K^2O_{diss.} + H^2 - 32^{cal.},2 + q + q' \quad (2)$$

q est la chaleur de formation du cyanure de platine dissous à partir de ses éléments, platine et cyanogène, et q' le nombre de calories que dégagent les deux cyanures dissous pour

(1) — : 27,8 = 100,1 + 9,5 — 3,0 — 2.39,4.
(2) — : $q + q' - 32.2 = (q + 2{,}64{,}2 + q') + 165{,}2 - 4.64{,}2 - 69{,}0$.

donner le platino-cyanure en dissolution: la réaction est certainement exothermique.

— L'altération rapide que l'aluminium éprouve au contact des agents atmosphériques et des eaux naturelles doit aussi être attribuée à des actions complexes de l'ordre de celles que nous venons d'examiner ; ce métal qui, en raison de l'exothermicité considérable ($393^{cal.}$) de son oxyde décompose l'eau, doit également déplacer le métal d'un sel dissous toutes les fois que la substitution donne lieu à un dégagement de chaleur. Avec le sel marin par exemple il doit produire une formation exothermique de chlorure d'aluminium, de soude et d'hydrogène : mais comme ce chlorure et la soude dissous peuvent agir l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur en donnant de l'alumine et régénérant du chlorure de sodium, il en résulte que, si l'on plonge une lame d'aluminium dans une solution de sel, les choses reviennent à l'action du métal sur l'eau, action qui, malgré son exothermicité considérable, est immédiatement arrêtée par le dépôt d'une couche d'alumine que le chlorure de sodium ne dissout pas. Et, grâce au dépôt d'alumine d'un côté, à celui d'hydrogène de l'autre, l'aluminium qui doit attaquer énergiquement les dissolutions de sel marin, comme les acides étendus, puisqu'il est oxydable par l'eau pure, demeure en apparence inaltéré dans les unes comme dans les autres de ces solutions.

Il n'en sera plus de même si l'on empêche la seconde réaction de se produire, ce qui peut se faire en saturant l'oxyde formé, au fur et à mesure de sa production, avec un acide étendu dénué d'action sur le chlorure d'aluminium. Si nous mélangeons, par exemple, deux dissolutions, l'une de chlorure de sodium, l'autre d'acide acétique, et que nous introduisions une lame d'aluminium dans le mélange, cette lame devra être attaquée ; en effet, l'aluminium et le sel marin peuvent former du chlorure d'aluminium et de la soude, l'acide acétique neutralise celle-ci qui, par conséquent, ne peut plus décomposer le chlorure aluminique ; l'acétate de soude est de son côté sans action sur le chlorure de sodium. Rien ne s'oppose donc à l'attaque du métal et comme il arrive

que dans notre mélange de dissolutions l'hydrogène n'adhère que peu à la surface de l'aluminium, on le voit se dégager avec lenteur en même temps que le métal se dissout. Il suffit d'ajouter à une solution salée, dans laquelle l'aluminium demeurerait inaltéré, quelques gouttes d'acide acétique pour que le dégagement d'hydrogène commence, et il se continue lentement tant que cet acide n'est pas saturé; quand la réaction s'arrête, l'addition d'un peu d'acide acétique fait recommencer le dégagement gazeux, et l'on comprend que tout acide autre que l'acide acétique se comportera de la même manière en présence du sel marin.

Nous avons négligé dans l'étude des réactions précédentes, de considérer l'atmosphère au milieu de laquelle elles s'accomplissent, nous allons montrer maintenant que l'altération de l'aluminium est notablement facilitée par l'intervention de l'oxygène et de l'acide carbonique atmosphériques.

Considérons, par exemple, une solution de sel marin mélangée d'acide acétique, liqueur qui, nous l'avons vu, peut dissoudre l'aluminium, et faisons-la agir, dans un vase ouvert, sur une lame de ce métal qui n'y est plongée qu'en partie. Il est facile de constater que l'attaque est bien plus énergique dans une zone étroite, située à la surface de séparation du liquide et de l'air, que partout ailleurs : au bout d'un temps variable avec l'épaisseur de la lame, la portion de celle-ci qui est voisine de la surface liquide est profondément corrodée, et la partie immergée presque entièrement séparée de celle qui se trouve en dehors de la liqueur. C'est qu'en ces points, à l'action du sel marin et de l'acide acétique sur le métal s'est ajoutée celle de l'oxygène. En effet, ce gaz en se combinant directement à l'aluminium, avec dégagement de 131 calories, le recouvre, dans les circonstances ordinaires, d'une couche imperméable d'alumine qui arrête immédiatement l'action de l'oxygène, mais cela n'arrivera pas dans notre liqueur : l'alumine formée sera immédiatement dissoute par l'acide acétique de sorte que rien ne s'opposant au contact de l'oxygène et du métal, l'oxydation de l'aluminium continue, et bientôt la lame se trouve corrodée et perforée pendant

qu'en même temps du chlorure aluminique et de l'acétate de soude se dissolvent dans la liqueur.

Dans les régions de la surface liquide plus ou moins éloignées de la lame métallique, l'oxygène de l'air qui touche cette surface se dissout, pénètre à l'intérieur de la dissolution et finit par arriver en contact avec le métal. En raison de la difficulté qu'il éprouve à traverser les couches liquides son action est d'autant plus limitée que les régions considérées sont situées à une profondeur plus grande; il n'en est pas moins vrai que la corrosion de l'aluminium résulte à la fois des actions combinées du chlorure de sodium et de l'acide acétique, d'une part, de l'oxygène et de cet acide, de l'autre. A la surface même, là où le contact avec l'oxygène est le plus facile, le liquide monte par capillarité le long de la lame, et, comme pendant le cours de l'expérience son niveau s'abaisse légèrement par suite de l'évaporation, l'action de l'oxygène s'exercera non pas sur une ligne, mais sur une bande de faible largeur; aussi les petits trous dont le métal est criblé sont-ils répartis dans cette zone large de deux millimètres environ.

Naturellement, tout acide autre que l'acide acétique, mis en présence de la solution salée se comportera comme lui; l'acide carbonique de l'atmosphère, en particulier, joue un rôle analogue.

Soit, en effet, une lame d'aluminium partiellement plongée dans une solution de sel marin, qui, lorsqu'elle est pure, n'agit pas sur lui, et opérons à la température ordinaire en laissant l'air arriver librement à la surface de la liqueur: l'altération du métal ne tarde pas à commencer à cette surface; il se recouvre d'une couche plus ou moins épaisse d'alumine gélatineuse, tandis que l'attaque est beaucoup plus lente sur la partie immergée de la lame. Un peu plus tard, on observe au milieu de la gelée d'alumine, l'apparition de grains opaques, blanc mat, qui s'accroissent peu à peu, et, en certains de ses points, le métal immergé se recouvre, lui aussi, de flocons formés par de l'alumine en gelée mêlée à des parties blanches et translucides; la dissolution saline, d'abord neutre, ne tarde pas à bleuir le tournesol

rouge, et elle devient de plus en plus alcaline à mesure que l'altération du métal va en s'accentuant. On peut se rendre aisément compte de ce qui se produit dans ces circonstances :

L'oxygène dissous dans la liqueur, celui surtout qui se trouve au voisinage immédiat de la surface libre, oxyde une quantité très faible d'aluminium et recouvre le métal d'une couche mince d'alumine qui ne peut réagir sur le sel marin, puisque la réaction :

$$Al^2O^3 + 6\,NaCl_{diss.} = Al^2Cl^6{}_{diss.} + 3\,Na^2O_{diss.} - 46^{cal.},7 \quad (1)$$

est endothermique ; c'est alors que l'acide carbonique de l'air intervient ; nous avons en effet :

$$Al^2O^3 + 6\,NaCl_{diss} + 3\,CO^2{}_{diss.} = Al^2Cl^6{}_{diss.} + 3\,(CO^2,Na^2O)_{diss.} + 15^{cal.},1 \quad (2)$$

et le carbonate de soude produit est, à son tour, capable de réagir sur l'aluminium pour donner de l'aluminate de soude et du bicarbonate que l'eau dissocie :

$$Al^2 + 2(CO^2, Na^2O)_{diss.} + 4\,H^2O = Al^2O^3, Na^2O_{diss.} + 165^{cal.}.5 + q \quad (3)$$

q étant la chaleur de formation de l'aluminate dissous à partir de la soude dissoute et de l'alumine hydratée.

Il se produit donc sur la lame d'aluminium au contact de l'air, de l'aluminate de soude qui, décomposable par l'eau, donnera lieu à la mise en liberté de petites quantités d'alumine et de soude ; or, celles-ci suffisent pour déterminer des réactions nouvelles, car, grâce aux variations de la température ambiante, la liqueur n'aura pas la même température en tous ses points et la décomposition de l'aluminate alcalin s'accomplira suivant le mécanisme que j'ai indiqué (CR. *106*, 182 ; 386). Il se formera de la soude et de l'alumine trihydratée cristallisée, qui, moins soluble dans la soude que l'alumine gélatineuse, sortira du champ de la réaction, empêchera tout équilibre de s'établir et amènera la décomposition graduelle de l'aluminate. Celui-ci, en effet, au contact de l'alumine cristallisée, donnera de nouveaux cristaux

(1) — : — 46,7 = 476,2 + 3.144,9 — 393,0 — 6.94.1.
(2) — : 15,1 = 476,2 + 3.265,4 — 393,0 — 6.94,1 — 3.99,9.
(3) — : 165.5 + q = (393.0 + 144,9 + q) + 434.4 — 2.265.4 — 4.69,0.

de cet hydrate, et de la soude qui redissoudra de l'alumine gélatineuse, si bien que, peu à peu, celle-ci se transformera en matière mate et blanche constituée par l'hydrate Al^2O^3, 3 H^2O. Comme l'alumine en gelée forme une masse dont les divers points sont inégalement perméables à la soude et à l'aluminate alcalin, sa transformation est plus active là où ces substances sont en quantité plus forte, ce qui fait que, pendant un certain temps au moins, on observe sur le métal des dépôts formés de points blancs d'alumine cristallisée enveloppés d'une couche plus ou moins épaisse d'alumine gélatineuse.

L'acide carbonique de l'air intervient également dans la transformation. Il peut en effet décomposer une solution d'aluminate alcalin en donnant : des cristaux d'alumine trihydratée, un carbonate alcalin et, parfois même, quand la liqueur est relativement riche en carbonate et pauvre en alcali libre, un carbonate double de soude et d'alumine. Ce dernier peut, d'ailleurs, être décomposé lui-même, par l'alcali au contact duquel il se trouve, en carbonate alcalin et alumine cristallisée.

Il ressort de ce qui précède que l'eau salée pure, qui, à l'abri de l'air, n'agit pas sur l'aluminium, l'attaque avec le concours de l'oxygène et de l'acide carbonique atmosphériques ; il se forme du carbonate et de l'aluminate de soude, qui, en présence d'alumine gélatineuse ou d'acide carbonique, donne lieu à la production d'alumine cristallisée laquelle se rassemblera à la surface du métal en flocons et en petites masses adhérentes et perméables qui deviendront le siège de réactions plus ou moins actives. Comme les liquides se meuvent difficilement à leur intérieur, l'alcali libre ou carbonaté y sera retenu, s'y accumulera en certaines proportions et s'y trouvera en quantité plus grande que dans le liquide ambiant ; aux points qu'elles recouvrent, l'aluminium se trouvera donc en contact avec des liqueurs plus riches en soude et en carbonate que ne l'est la solution qui le touche aux endroits où sa surface est à nu, son attaque sera plus rapide et il en résultera des perforations. D'autre part, la difficulté qu'éprouvent les liquides à se mouvoir à l'intérieur des

masses d'alumine explique en même temps comment la transformation de cet oxyde gélatineux en hydrate cristallisé ne s'effectue pas simultanément dans toute la masse, mais de préférence en certains de ses points.

Avec des solutions salées, renfermant de 5 à 30 gr. de sel marin par litre d'eau, l'action est la même, quoique plus lente dans les liqueurs diluées et toujours plus active à la surface du liquide, là où le contact avec les éléments de l'air est immédiat et où il se forme des bourrelets épais d'alumine et des perforations du métal plus rapides que partout ailleurs. Dans l'eau de Seine, elle-même, une lame d'aluminium est lentement oxydée; au point où elle traverse la surface de l'eau, elle ne tarde pas à se recouvrir d'un enduit d'alumine gélatineuse dont l'épaisseur augmente à mesure que l'expérience se prolonge davantage.

D'autre part, et comme on pouvait le prévoir, une solution salée faite dans de l'eau chargée d'oxygène et d'acide carbonique attaque l'aluminium plus rapidement que ne le fait une liqueur préparée avec de l'eau privée d'air et dans laquelle les éléments de l'atmosphère ne pénètrent que très lentement par voie de dissolution.

Vient-on à remplacer l'eau salée pure par de l'eau de mer qui, avec le sel marin, renferme d'autres chlorures et des bromures dissous, les choses se passent à peu près de la même manière : sous l'influence de l'acide carbonique les chlorures de calcium et de magnésium donneront des réactions exothermiques avec l'alumine provenant de l'oxydation du métal par l'oxygène ou par l'eau ; il en sera de même avec le bromure de sodium. Les carbonates insolubles de chaux et de magnésie mélangés à l'alumine trihydratée formeront sur le métal des enduits insolubles, mais perméables; ils n'empêcheront donc en rien son attaque par le carbonate alcalin qui viendra en contact avec lui former de l'aluminate de soude comme dans le cas du sel marin pur.

— Envisageons maintenant une lame d'aluminium sur laquelle a été déposée une petite quantité d'eau salée au contact de l'air ; l'attaque du métal se fera en donnant un peu de chlorure aluminique et de carbonate de soude, qui

attaquera l'aluminium avec production d'aluminate alcalin. Celui-ci une fois fermé, la présence d'une trace d'alumine gélatineuse ou d'acide carbonique en déterminera la transformation en alumine trihydratée et en soude, cette dernière enfin dissoudra une quantité correspondante de métal en dégageant de l'hydrogène et produisant de l'aluminate qui, au contact des cristaux d'alumine hydratée, se dédouble en soude et alumine cristallisée, et ainsi de suite. Il pourra bien arriver qu'avant d'agir sur le métal, la soude soit saturée en totalité ou en partie par l'acide carbonique de l'air, qui d'ailleurs concourt à la décomposition de l'aluminate et à sa transformation en alumine cristallisée et carbonate alcalin, mais alors c'est celui-ci qui dissoudra l'aluminium en formant de l'aluminate.

Admettons, pour un instant, que l'eau salée ne s'évapore pas, nous voyons qu'une petite quantité de sel marin suffira pour attaquer, au contact de l'air, une proportion théoriquement indéfinie d'aluminium. Car, l'alumine hydratée cristallisée, non soluble dans la soude ou dans son carbonate étendus, sort du champ de la réaction, s'accumule à la surface du métal et y forme un enduit plus ou moins épais, mais perméable, à l'intérieur duquel les liquides se meuvent avec lenteur ; il se comporte comme une éponge déposée à la surface de l'aluminium, et imprégnée d'un liquide alcalin qui, par le jeu des réactions, se renouvelle sans cesse tout en oxydant des quantités nouvelles d'aluminium aux dépens de l'eau et de l'oxygène de l'air.

Avec de l'eau salée pure, l'évaporation pourrait bientôt entraver le phénomène en desséchant l'alumine, et changeant notre matière spongieuse en un mélange sec d'alumine et de sel marin ; il n'en sera pas de même si le liquide actif est de l'eau de mer qui renferme des substances très hygrométriques (chlorures de magnésium et de calcium, bromure de sodium, etc.). Celles-ci retiendront de l'eau ou condenseront de la vapeur atmosphérique de manière à empêcher la dessiccation complète de l'enduit, et l'humidité ainsi retenue permettra la dissolution de petites quantités de soude, de carbonate et d'aluminate alcalins qui agiront sur le métal comme nous venons de l'expliquer.

- Au résumé, toutes les fois que de l'aluminium se trouvera, à la fois, en contact avec de l'eau salée, de l'eau de mer ou de l'eau saumâtre, et l'air atmosphérique, les réactions précédemment indiquées se produiront ; le métal attaqué se recouvrira d'une couche plus ou moins épaisse, plus ou moins compacte d'alumine mélangée de sels, solubles ou non. Si l'aluminium, une fois retiré du liquide, n'est pas entièrement débarrassé de cet enduit, s'il n'a pas subi des lavages convenables qui le dépouillent de toute trace de matière alcaline, son altération continuera de se faire partout où la surface externe du métal aura laissé pénétrer une trace de sel marin à son intérieur; partout où un peu d'enduit demeurera adhérent à cette surface, l'attaque continuera lentement, se faisant d'autant mieux que la matière oxydée sera plus hygrométrique et rendra ainsi plus facile la réalisation des réactions précitées. Cet aluminium sera *malade* au même sens que le sont les objets antiques de cuivre qui, ayant été immergés dans des eaux saumâtres, continuent de s'altérer peu à peu dans la terre humide ou dans les musées, phénomène que M. Berthelot a élucidé en montrant, comme nous allons le voir, qu'il a pour causes la formation et la décomposition successives d'un oxychlorure de cuivre. Dans le cas de l'aluminium, le cycle des réactions exothermiques qui se reproduisent indéfiniment le change en alumine trihydratée cristallisée ; l'oxydation, d'abord superficielle, pénètre de proche en proche jusqu'aux profondeurs de la masse métallique ; elle en détermine le gonflement et la désagrégation progressifs, ramenant le métal à l'état d'oxyde d'où il a été tiré au moment de sa préparation industrielle.

Action des substances contenues dans le sol. — Si les métaux sont susceptibles de s'altérer profondément, au contact de l'atmosphère et des gaz étrangers qu'elle contient, des eaux et des matières salines ou gazeuses qu'elles renferment ils se trouveront exposés à des causes analogues de destruction dans le sol où ils rencontreront à la fois de l'eau, des sels, des gaz, etc. ; tous les métaux enterrés à des profondeurs variables seront altérés d'une manière plus

ou moins rapide et la preuve en est apportée par tous les objets de métal qui ont été découverts dans les fouilles de toute nature qui ont été exécutées, soit sur l'emplacement des cités antiques, soit ailleurs. J'ai déjà cité (p. 41 et 42) le cas d'un coq de bronze qui, resté enfoui pendant une quinzaine de siècles à Plombières, a été retrouvé couvert de cristaux de chalcosine (sulfure de cuivre rhomboïdal), et celui d'objets de bronze, d'argent et d'or qui, découverts dans une boue argileuse noire au fond d'un ancien puits romain à Bourbonne-les-Bains, étaient recouverts de composés cristallisés renfermant du cuivre, de l'argent et du plomb.

M. Berthelot a donné un exemple extrêmement remarquable de l'altération du cuivre se produisant à l'aide d'une trace de matière étrangère.

Les objets qui ont été enfouis pendant plusieurs siècles dans le sol sont recouverts d'une couche verdâtre d'épaisseur variable, et le cuivre lui-même est transformé plus ou moins en oxyde cuivreux ; si on enlève la patine, elle ne tarde pas à se reproduire, le métal se couvre d'efflorescences et se désagrège lentement au contact de l'atmosphère ; les archéologues désignent sous le nom de *métaux malades* les échantillons atteints par ce genre d'altération.

L'analyse montre que la couche superficielle est constituée en grande partie par de l'*atacamite* $3\,CuO,\ CuCl^2,4\,H^2O$ et l'altération observée est due à l'action des sels contenus dans les eaux saumâtres qui imprègnent le sol, en particulier au sel marin ; quelques gouttes d'eau salée déposées sur une lame de cuivre au contact de l'atmosphère, attaquent en effet ce métal avec formation d'oxychlorure, qui résulte de l'action simultanée de l'oxygène et de l'acide carbonique atmosphériques sur le cuivre et le chlorure de sodium :

$$Cu + O = CuO + 37^{cal.},7$$
$$4\,CuO + 2\,NaCl_{diss.} + CO^2_{diss.} + 4\,H^2O + Eau = 3\,CuO,Cu\,Cl^2,4\,H^2O$$
$$+ CO^2,\ Na^2O_{diss.} + 25^{cal.},1 \quad (1)$$

La chaleur de formation de l'atacamite à partir des élé-

(1) – :25,1 – (3.37,7 + 62,5 + 4.69,0 + 23,0) + 265,4 - 4.37 7 – 2.94,1 – 99,9 – 4.69,0

ments oxyde cuivrique, chlorure cuivrique et eau (+ $23^{cal.},0$), rend la réaction notablement exothermique et détermine le phénomène ; on se rend aisément compte ainsi de la transformation continue qui, sous l'influence des eaux saumâtres renouvelées, amène peu à peu à l'état d'oxychlorure la masse de métal ensevelie dans le sol.

Quant à la désagrégation spontanée du métal retiré de la terre, elle est due à la petite quantité de chlorure de sodium que la matière retient à son intérieur. En effet quand une première dose d'oxychlorure a été formée et les sels solubles correspondants éliminés par les influences capillaires, il peut arriver que du sel marin arrive en contact à la fois avec l'oxychlorure et le métal, il se formera aussitôt un mélange de chlorure double cuivreux et sodique avec de l'oxyde cuivreux :

$$3\,CuO, CuCl^2, 4\,H^2O + 4\,Cu + 2\,NaCl_{diss.} = Cu\,Cl^2, 2\,NaCl_{diss.} + 3\,Cu^2O + 4\,H^2O + 3^{cal.},6 + q \;(1)$$

q étant la chaleur de combinaison du sel marin avec le chlorure cuivreux ; mais la solution de chlorure double se suroxyde au contact de l'air qui pénètre la masse et elle reproduit du sel marin, du chlorure cuivrique et de l'atacamite :

$$3\,(Cu^2Cl^2, 2\,Na\,Cl)_{diss.} + 3\,O + 4\,H^2O = 3\,CuO, CuCl^2, 4\,H^2O + 2\,CuCl^2_{diss.} + 6\,NaCl_{diss.} + 111^{cal.},2 - 3q \;(2)$$

enfin le chlorure cuivrique, s'il se trouve en présence de l'air et du cuivre ou de son protoxyde, se change également en oxychlorure :

$$CuCl^2_{diss.} + 3\,Cu + 3\,O + 4\,H^2O = 3\,CuO, CuCl^2, 4\,H^2O + 136^{cal.},1 \;(3)$$

Ces réactions nous ramènent au point de départ, sel marin, atacamite, et cuivre à cela près, qu'une quantité de cuivre métallique égale à celle qui était à l'état de bioxyde dans l'atacamite a passé à l'état de protoxyde en se combinant à l'oxygène de l'atmosphère.

C'est ce cycle de réactions exothermiques, indéfiniment

(1) — : 3,6 + q = (70,8 + 2.94,1 + q) + 3.44,8 + 4.69,0 — (3.37,7 + 62,5 + 4.69,0 + 23,0) — 2.94,1.

(2) — : 111,2 — 3q = (3.37,7 + 62,5 + 4.69,0 + 23,0) + 2.62,5 + 6.94,1 — 3 (70,8 + 2.94,1 + q) — 4.69,0.

(3) — : 136,1 = (3.37,7 + 62,5 + 4.69,0 + 23,0) — 62,5 + 4.69,0.

reproduit, qui détruit le cuivre métallique enfoui dans les terrains humides, et même le cuivre conservé dans les musées en le transformant en protoxyde. La surface du métal une fois entamée et une trace de sel marin introduite dans son épaisseur, l'attaque se poursuit lentement, elle détermine de proche en proche l'oxydation et le gonflement du métal oxydé, et par suite sa désagrégation jusqu'au centre même de la masse. On comprend que ce qui arrive au cuivre puisse se produire également avec d'autres métaux qui seront désagrégés sous l'influence de petites quantités de matières étrangères, grâce à des réactions indéfiniment reproduites ; nous avons vu quelles sont celles qui peuvent amener la destruction progressive de certains d'entre eux, en particulier de l'aluminium.

Actions électriques et frottements. — Enfin, aux causes nombreuses de destruction des métaux que nous venons de signaler, il convient d'ajouter les *frottements* de toute espèce auxquels ils sont soumis à la surface du sol, frottements qui en détachent incessamment des parcelles, et les *actions électriques*. Au contact des métaux soit entre eux soit avec des liquides salins ou acides, des forces électro-motrices prennent naissance qui donnent lieu à la production de courants plus ou moins intenses ; il en résulte des phénomènes analogues à ceux qui se passent dans les piles, semblables à ceux que nous avons signalés p. 424 avec l'étain et le cadmium, et qui, agissant avec lenteur mais d'une matière continue, ont pour effet de faire disparaître les métaux à mesure qu'ils s'engagent dans des combinaisons plus ou moins complexes.

Formation d'enduits protecteurs à la surface des métaux. — L'altération superficielle d'un métal a cependant quelquefois pour effet de le protéger et de retarder sa disparition définitive ; cela a lieu quand il se forme à la surface une couche, très adhérente et continue, d'une matière imperméable aux agents capables de produire cette altération elle-même. Ainsi, le zinc si facilement oxydable, si altérable comme nous l'avons dit à l'air humide, se recouvre rapidement d'hydrocarbonate, mais cette matière demeure à la surface du métal en une couche très adhérente qui le met à

l'abri des actions de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Grâce à cette circonstance, l'altération du zinc dans l'atmosphère est excessivement lente, lors même qu'il présente une large surface exposée à la pluie, car celle-ci ne dissout qu'à peine cet enduit protecteur et ne l'entraîne mécaniquement qu'avec une difficulté extrême ; de là, l'emploi si fréquent, pour la confection des toitures, de feuilles de zinc qui, étant donnée la chaleur d'oxydation de ce métal, devraient paraître à priori, tout à fait impropres à cet usage.

L'eau froide privée d'air n'agit pas sur le plomb ; il n'en est plus de même au contact de l'atmosphère où il ne tarde pas à se recouvrir d'une couche blanche d'hydrocarbonate, qui n'est pas tout à fait insoluble, de sorte que l'eau aérée mise en contact avec ce métal en renferme toujours une petite quantité à l'état de sel dissous. Le fait ne se produit plus avec les eaux de source et de rivière qui renferment toujours des sulfates capables de transformer l'hydrocarbonate en sulfate insoluble formant un enduit adhérent au métal, et qui supprime presque complètement son contact avec l'eau ; grâce à la formation de ce revêtement continu les tuyaux de plomb peuvent servir à la distribution des eaux potables sans qu'elles les corrodent rapidement tout en se chargeant de sels vénéneux. Ces eaux donnent lieu, par les sulfates qu'elles renferment, à la transformation de l'hydrocarbonate en sulfate de plomb qui forme un enduit insoluble, de sorte qu'au bout de très peu de temps l'eau coule en réalité dans un tuyau très mince de ce sulfate, soutenu par le tube de plomb auquel il adhère, et l'altération du métal est d'autant plus difficile que la suppression du contact entre l'eau et le métal est plus parfaite.

L'étain exposé à l'action de l'atmosphère, des eaux, etc., se revêt d'un mélange de sulfure et d'oxyde qui forme à sa surface un enduit très adhérent et imperméable; les bronzes prennent assez rapidement dans les mêmes conditions, une patine formée d'oxydes, de sulfures, etc., qui, recouvrant le bronze d'une couche imperméable, empêche l'attaque de pénétrer dans les profondeurs du métal, et l'oblige à demeurer tout à fait superficielle.

Toutefois le rôle protecteur de ces enduits est limité ; ils ne sont pas absolument imperméables et n'étant pas rigoureusement insolubles dans l'eau, ils peuvent se dissoudre avec une lenteur extrême ; quelle que soit leur adhérence, les chocs, les frottements et d'autres causes, font que des fragments très petits s'en détachent, et finalement, les agents destructeurs pénètrent jusqu'au métal par les solutions de continuité de l'enduit, ou même à travers lui, là où il est assez mince pour être perméable. En définitive, ces couches protectrices rendent l'altération du métal beaucoup plus lente, mais elles ne sauraient l'empêcher de se faire et si la destruction de celui-ci est retardée, très considérablement quelquefois, elle n'en demeure pas moins fatale, au bout d'un temps plus ou moins prolongé.

Alliages. — Un métal déterminé peut encore, en s'alliant à un autre, donner des matières beaucoup plus résistantes que lui aux actions destructives. Un acier au nickel, renfermant 30 °/₀ de celui ci, par exemple, est bien moins oxydable que l'acier doux, même au contact de l'eau de mer ; il résulte d'expériences faites en Allemagne que tandis qu'une hélice d'acier fondu est fortement corrodée au bout de trois mois de service, et mise hors d'usage au bout de 6 mois environ, une hélice d'acier au nickel ne présente aucun signe d'érosion après 3 mois de service et qu'elle a pu être conservée en emploi pendant 18 mois, à la condition de la nettoyer et de la passer tous les trois mois au minium.

Le métal *Delta* (55 cuivre, 41 zinc, 2 à 4 de fer, avec traces de plomb et de manganèse), résiste aux eaux acides, aux eaux de mines et à l'eau de mer, bien mieux que ne le feraient le zinc ou le cuivre, pris à l'état de pureté ; il en est de même des bronzes au manganèse que l'eau de mer corrode moins vite que le cuivre ; enfin beaucoup d'alliages notamment ceux d'or et d'argent avec le cuivre, sont plus durs que les métaux constituants et résistent beaucoup mieux qu'eux aux frottements et aux chocs.

Retour du métal au sol. — Il résulte de ce qui précède qu'un métal, retiré de ses minerais, est toujours soumis à

l'action d'un grand nombre de causes d'altération, sous l'influence desquelles son poids diminue peu à peu, jusqu'à ce qu'il finisse par disparaître ; sa durée peut être courte, elle peut être extrêmement prolongée, mais il finit par retourner au sol duquel il avait été retiré. Il est à remarquer même que le plus souvent il reprend la forme sous laquelle il se trouvait primitivement dans ses minerais ; le *fer*, l'*étain* qu'on extrait surtout de leurs oxydes se détruisent en s'oxydant ; les sources principales de *cuivre* sont des oxydes et des sulfures, ce métal disparaît surtout en s'oxydant ou se sulfurant ; l'*argent* qui se rencontre sous la forme de sulfures simples ou complexes, se transforme en sulfure avec une facilité extrême, et le *plomb*, dont les principaux produits d'altération sont du sulfure et du carbonate, se rencontre dans ses gisements surtout sous la forme de galène et de céruse ; l'*or* et le *platine* qu'on ne trouve guère que natifs et qui se montrent fort peu altérables sous les influences les plus diverses, s'usent et disparaissent à la suite de frottements, d'actions mécaniques, sans pour cela changer de nature. Ainsi les masses métalliques que l'industrie prépare s'altèrent, disparaissent peu à peu et leurs débris se disséminent sous la forme de poussières qui se mélangent aux autres éléments du sol ; là ils rencontrent des substances salines, des eaux qui les dissolvent en se minéralisant elles-mêmes, les transportent, les mettent en contact avec des matières diverses et les font rentrer dans le cycle des réactions qui s'accomplissent à l'intérieur du globe. Ces eaux circulent dans les cavités que présente la croûte terrestre et selon toute apparence, elles vont participer à la reconstitution de minéraux qui, avec le concours des siècles, formeront de nouveaux gîtes métallifères qu'exploiteront les industries d'un lointain avenir.

CHAPITRE X. — CLASSIFICATION DES MÉTAUX

L'étude particulière des métaux montre qu'en recherchant les caractères distinctifs de chacun d'eux, il est bien difficile d'arriver à constituer de petits groupes homogènes ; il faut donc nous attendre à rencontrer des embarras considérables quand il s'agira de baser une classification générale de ces corps ; d'autre part on ne saurait tracer de ligne de démarcation entre les métaux et les métalloïdes, il y a donc avantage à envisager d'une façon plus générale la classification des corps simples.

I. — Essai de division des corps simples en métalloïdes et métaux

Nous venons de dire que la séparation des éléments en *métalloïdes* et *métaux* n'est pas susceptible d'une définition précise ; en effet aucune des propriétés sur lesquelles on s'appuie pour la faire ne constitue un critérium d'une valeur absolue.

L'*éclat métallique* qui tient à la réflexion de la lumière à la surface des corps est en relation, plutôt avec l'état de cette surface, qu'avec sa composition chimique ; s'il se rencontre chez beaucoup de métaux, des métalloïdes tels que le silicium le possèdent ; l'éclat de l'arsenic et celui du tellure ne diffèrent pas sensiblement de ceux du bismuth ou de l'antimoine ; d'ailleurs aucun corps réduit en poudre fine ne présente l'éclat métallique.

La *plasticité*, la *malléabilité* et la *ductilité* si nettes, si

tranchées chez quelques métaux, sont sans valeur au point de vue de la classification ; l'antimoine et le bismuth en sont dépourvus tout comme l'arsenic et le tellure, elles sont singulièrement réduites dans le plomb ; de plus, ces qualités sont essentiellement variables avec la température, et le fait présente une netteté particulièrement frappante chez le zinc, le cadmium, etc. ; nulles à 200° pour le zinc, par exemple, elles sont considérables au voisinage de 150°. Ces propriétés sont en outre susceptibles d'éprouver des variations fort importantes pour une même FORME de la matière suivant les différents *aspects* qu'elle affecte.

Il en est de même de la *conductibilité calorifique* que le charbon des cornues, et en général le charbon calciné, possèdent à un degré comparable à celui qu'offrent certains métaux ; de la *conductibilité électrique* qui varie avec la température.

Laissant de côté ces propriétés si variables, on a cru pouvoir définir les métaux par la faculté importante et caractéristique qu'ils posséderaient de donner toujours un oxyde basique, c'est-à-dire capable de former des sels, en se combinant aux acides ; mais ici encore la définition manque de rigueur ; les oxydes antimonieux et arsénieux, par exemple, sont tous deux susceptibles de s'unir à certains acides : les composés qui se produisent alors sont analogues entre eux, mais en même temps ils diffèrent beaucoup de ce qu'on appelle ordinairement un sel. La zircone, elle aussi, peut se combiner avec quelques acides et donner des composés qui se rapprochent de combinaisons du même genre formés par la silice, mais qui n'ont pas les caractères les plus habituels des sels : le niobium, le tantale, le titane, etc., ne paraissent pas former d'oxydes basiques ; les composés que forment avec les acides leurs oxydes inférieurs aux acides niobique, tantalique, titanique, ne sont pas des sels au sens habituel de ce mot. Du reste, la définition du sel n'est elle-même pas précise ; depuis le résultat de l'union d'un acide fort avec une base forte, le sulfate de potasse, par exemple, type caractéristique du sel, jusqu'à ces combinaisons de deux acides, telles que le phosphate de silice, ou les composés que forme l'acide chlorhy-

drique avec les acides molybdique ou sélénieux, que personne ne songe à envisager comme des sels, il y a tous les degrés intermédiaires. Le caractère du métal, tiré de la faculté de donner toujours un oxyde basique, s'affaiblit et s'évanouit à mesure qu'on le regarde de plus près, et d'un métalloïde défini par un certain nombre de propriétés à un métal possédant des qualités toutes différentes, il y a fréquemment passage par degrés presque insensibles. Ainsi dans le groupe azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth, l'éclat métallique que ne présente pas l'azote apparaît faible dans certaines variétés de phosphore rouge, s'accentue dans l'arsenic et se développe davantage dans l'antimoine et le bismuth ; simultanément la conductibilité varie dans le même sens, les composés oxygénés sont de moins en moins acides quand on va de l'azote au bismuth, les composés hydrogénés de moins en moins basiques et de plus en plus instables. Il n'y a pas lieu d'être surpris de ces résultats ; au point de vue philosophique, la division des éléments en métalloïdes et métaux n'a aucune raison d'être, rien ne sépare les premiers des seconds, rien de comparable aux différences que nous avons reconnues exister entre les corps composés et les éléments simples ne vient justifier cette division.

II. — Essais de groupement des corps simples en familles.

Si aucun caractère absolu ne permet de distinguer un métalloïde d'un métal, nous pouvons nous attendre à rencontrer les mêmes difficultés lorsque nous chercherons à faire des familles dans chacun de ces groupes ; admettons pour un instant que la division en métalloïdes et métaux soit nette et cherchons à établir une classification naturelle des éléments de chacun de ces deux embranchements. Pour cela faire, il faudrait trouver à chacun des corps qui les constituent un caractère saillant qui permit d'en conclure facilement les propriétés essentielles des corps simples qu'on doit réunir autour du premier, de telle manière que dans la famille ainsi constituée, les propriétés fondamentales, les modes de combinaisons analogues des divers composés possédassent un grand

degré de similitude. Or la découverte d'un tel caractère a jusqu'ici échappé aux efforts de tous les chimistes qui se sont occupés de cette importante question, et rien ne nous permet d'établir une classification naturelle des éléments. A son défaut, nous en sommes réduits à essayer d'une classification artificielle, d'un *système*, et pour y arriver le mieux à faire est, semble-t-il, de soumettre successivement chaque corps à quelques réactions convenablement choisies, en s'attachant surtout aux propriétés susceptibles d'une mesure précise, puis de classer d'après les résultats ; c'est ce que plusieurs chimistes éminents ont successivement essayé.

1° Classification des métalloïdes de Dumas. — Dumas, le premier, a posé les bases d'une classification artificielle des métalloïdes en s'appuyant sur leurs combinaisons avec l'hydrogène et le chlore; la classification de ces corps est fondée, dit-il, sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation ; pour les corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, elle est basée sur le caractère des combinaisons qu'ils donnent avec le chlore, et autant que possible sur le rapport des volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation. Ces principes l'ont conduit à former les quatre groupes :

Fluor, chlore, brome, iode ;
Oxygène, soufre, sélénium, tellure ;
Azote, phosphore, arsenic ;
Carbone, silicium, bore ;

l'hydrogène restant isolé.

Cette classification résume certainement les analogies respectives des corps de chacun de ces groupes. Nous voyons, en effet, que les éléments du premier forment avec l'hydrogène des hydracides puissants, constitués par des volumes égaux de leurs composants unis sans condensation, et jouissant de propriétés semblables variant d'une façon régulière ; avec les métaux, ces éléments donnent des composés binaires très analogues et souvent isomorphes; ils se remplacent indifféremment dans les apatites sans en changer ni la forme ni les

propriétés générales ; enfin, leurs combinaisons oxygénées, toujours peu stables, offrent des compositions toutes pareilles.

Les éléments du second groupe forment avec l'hydrogène des gaz constitués par deux volumes de ce corps unis à un de vapeur du métalloïde avec condensation d'un tiers, et jouant le rôle d'acides faibles. Avec la plupart des métaux, ils se combinent directement en donnant des composés fréquemment isomorphes.

Avec l'hydrogène, les éléments du troisième groupe forment des gaz qui se comportent très souvent comme des bases, et qui sont susceptibles de donner naissance à des composés plus complexes, les ammoniaques composées, très analogues entre eux.

Le carbone et le silicium se rapprochent surtout par les modifications isomériques qu'ils présentent, par le rôle analogue qu'ils jouent dans certaines combinaisons organiques ; quant au bore, on ne le place plus maintenant auprès de ces deux corps.

Mais si la classification de Dumas fait ressortir certaines analogies remarquables que présentent entre eux les éléments rapprochés en familles, elle laisse dans l'ombre des différences souvent aussi importantes que le sont ces analogies. Il est à remarquer tout d'abord que le premier corps de chaque famille, celui qui semblerait en devoir être le type, paraît s'écarter des autres et jouer un rôle à part : dans les circonstances ordinaires l'oxygène est gazeux et l'eau, qui est liquide, a bien peu les qualités d'un acide même faible ; elle paraît se comporter en chimie et dans la nature d'une façon qui n'est guère comparable au rôle que jouent les composés hydrogénés du soufre, du sélénium et du tellure. On peut du reste en dire autant de l'oxygène lui-même ; il s'écarte notablement des trois autres corps du groupe qui offrent au contraire entre eux d'étroites analogies.

Comme l'oxygène, l'azote est gazeux, tandis que le phosphore et l'arsenic sont solides ; de plus, il correspond à deux volumes de vapeur alors que les deux autres n'en représentent qu'un seul ; il ne se combine pas directement à

l'oxygène, ce que font aisément le phosphore et l'arsenic en donnant des composés très stables, alors que les combinaisons oxydées de l'azote le sont si peu. Sa combinaison avec l'hydrogène a une composition en volume différente de celle des phosphure et arséniure correspondants ; l'ammoniaque est extrêmement soluble dans l'eau qui ne dissout que des traces d'hydrogène phosphoré ou d'hydrogène arsénié, et le rôle qu'elle peut remplir comme alcali diffère singulièrement de ceux des phosphure et arséniure d'hydrogène placés dans les mêmes circonstances. Les combinaisons chlorées, bromées, iodées de l'azote, ne présentent aucune propriété qui les rapproche de celles de l'arsenic ou du phosphore, et tandis que les phosphates et arséniates, souvent insolubles dans l'eau, sont ordinairement isomorphes entre eux, les azotates, toujours solubles, ne leur ressemblent ni par leur forme cristalline, ni par leur composition, ni par l'ensemble de leurs propriétés.

Quant au silicium, s'il présente comme le carbone plusieurs états isomériques, s'il peut le remplacer dans quelques composés organiques, il est impossible de ne pas se rappeler la multitude de combinaisons que le carbone forme avec l'hydrogène, alors que le silicium n'en donne qu'une seule, sans analogie d'ailleurs avec elles ; l'acide carbonique et la silice n'ont aucun caractère commun ; les chlorures, bromures, iodures de carbone, ne sont pas analogues à ceux du silicium ; enfin l'azoture de silicium et le cyanogène sont deux composés aussi éloignés l'un de l'autre qu'on peut se l'imaginer.

Le fluor, lui aussi, paraît s'écarter notablement des autres éléments de la même famille.

Nous voyons donc que le premier corps de chacun de ces groupes se sépare assez nettement des autres, et sans que le fait ait de l'importance au point de vue d'une classification, il convient de noter en passant cette coïncidence singulière que ce sont précisément les quatre corps, hydrogène, oxygène, azote et carbone, qui sont les éléments essentiels de tous les êtres organisés, qu'ils forment entre eux l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque dont le rôle dans la nature est de si haute importance. Si, maintenant, cessant de consi-

dérer ces premiers éléments, nous examinons comment varie l'ensemble des propriétés principales dans les autres substances du même groupe, nous sommes amenés à placer à côté d'eux des corps simples qu'on ne range pas ordinairement au nombre des métalloïdes ; par certaines de leurs qualités, le silicium se rapproche du zirconium, celui-ci du titane qui, à son tour, est voisin de l'étain, de sorte qu'envisagé dans son ensemble, le groupe silicium, zirconium, titane, étain, présente une certaine homogénéité ; auprès de l'arsenic il est impossible de ne pas mettre l'antimoine, à côté de celui-ci le germanium, puis le bismuth, de telle sorte que l'étude de certaines propriétés que nous regardons comme aptes à servir de base à un système nous conduit à ranger ensemble des métalloïdes et des métaux, si nous voulons rapprocher les uns des autres les éléments dans lesquels nous voyons ces propriétés varier d'une manière régulière et progressive ; et la chose est naturelle, puisque entre métalloïdes et métaux nous n'avons pu découvrir aucune différence tranchée. Mais alors telle famille, très nette quand on ne considère que certains de ses membres comme le phosphore et l'arsenic, vient par une de ses extrémités se terminer par des métaux, alors que se trouve à sa tête un corps, l'azote, qui offre surtout des différences avec tous ceux qu'on lui associe comme parent, et l'ensemble ne présente plus aucune homogénéité.

Si les embarras sont grands quand on veut former des familles de métalloïdes, c'est bien autre chose encore lorsqu'il s'agit de constituer des groupes de métaux.

2° Classification des métaux de Thénard. — Thénard essaya de prendre pour base de leur classification la résistance qu'ils opposent à l'action combinée de l'oxygène, de l'eau et de la chaleur, agents qui dans la nature, et aux époques géologiques les plus récentes, ont été le plus fréquemment employés pour amener les matières minérales à leur état actuel, et qui les modifient encore chaque jour ; ce sont aussi les agents les plus ordinairement mis en jeu dans l'industrie et dans les laboratoires. Il a pu ainsi diviser les métaux en

sections, dans lesquelles nombre d'espèces se trouvent rationnellement rapprochées, mais en laissant de côté beaucoup de corps, trop peu connus alors pour qu il fût possible de déterminer leur place avec quelque apparence de certitude ; aussi la classification de Thénard présente-t-elle un caractère plus pratique que scientifique.

3° **Classification basée sur l'atomicité.** — On a espéré arriver à des résultats meilleurs en prenant l'*atomicité* comme base d'une classification nouvelle ; l'hydrogène et le chlore étant considérés comme éléments monoatomiques, on a groupé les métaux en diatomiques, triatomiques, etc., selon qu'ils exigent 2, 3, etc,. atomes d'hydrogène ou de chlore pour former des composés saturés ; « Pour tous les corps, dit Wurtz, l'atomicité est le principal moyen de classification ; les familles de métalloïdes de M. Dumas sont formées de corps d'égale atomicité ; on peut établir de tels groupes entre les métaux, et ces rapprochements sont bien plus fondés que les relations artificielles qu'établit entre eux le degré de leur affinité pour l'oxygène. »

Les familles de Dumas peuvent être en effet considérées comme renfermant des corps de même atomicité, mais il faut bien remarquer qu'il n'y a là rien d'absolu, et que cette atomicité ne se rapporte qu'à l'ordre de combinaisons qui a servi de base pour constituer les familles en question ; l'iode, par exemple, qui, avec un volume d'hydrogène égal au sien, donne de l'acide iodhydrique et qui de ce chef est monoatomique, se combine au chlore dans le rapport de trois volumes de ce gaz pour un d'iode et devient triatomique dans le chlorure $I\,Cl^3$; il en est de même de l'azote qui, triatomique quand il s'unit au triple de son volume d'hydrogène pour faire le gaz ammoniac, est pentatomique dans le chlorure d'ammonium, etc... La même chose a lieu avec les métaux ; la classification faite d'après l'atomicité a conduit à les diviser en groupes hétérogènes dans lesquels le zinc, le cuivre, le mercure, se trouvent rapprochés des alcalino-terreux, diatomiques comme eux ; l'or, le thallium, l'indium se trouvent ensemble comme triatomiques. Au nombre des tétratomiques

figurent à la fois l'aluminium, le glucinium, le fer, le plomb et le platine ; le molybdène et le tungstène en leur qualité de corps hexatomiques se voient rapprocher de l'iridium. Et non seulement la notion d'atomicité conduit à ranger dans un même groupe des métaux aussi différents que ceux que nous venons de citer, mais comme les partisans de l'atomicité sont bien obligés de reconnaître que cette qualité est variable dans les métaux tout comme chez les métalloïdes, il en résulte qu'un métal déterminé peut prendre place dans plusieurs groupes suivant l'atomicité qu'on lui attribue. Il est clair qu'une qualité aussi peu définie, aussi variable, que l'atomicité, ne peut servir de fondement à une classification qui devrait résumer l'ensemble des propriétés des corps. Au surplus, cette hypothèse de l'atomicité variable des éléments revient à dire que l'atomicité varie d'après la loi des proportions multiples ; affirmer qu'un élément a plusieurs atomicités est une manière d'exprimer cette loi, qui, on le comprend sans peine, ne peut suffire pour asseoir une classification.

III. — Essais de classification de l'ensemble des corps simples.

La division des métalloïdes et des métaux en groupes homogènes bien définis présentant des difficultés aussi considérables, certains chimistes ont espéré mieux réussir en laissant de côté la distinction entre métaux et métalloïdes et en essayant de faire une classification portant sur l'ensemble des corps simples.

1° Classification électro-chimique de Berzélius. — C'est ainsi que Berzélius déjà en avait proposé une qu'il fondait sur les propriétés électro-chimiques ; il avait rangé les corps simples en une série tellement ordonnée que l'un quelconque de ses termes est précédé des éléments plus électro-négatifs que lui, et suivi des éléments plus électro-positifs ; la série s'ouvre par l'oxygène et se ferme par le potassium, qui est électro-positif par rapport à tous les autres.

Dans la chaîne ainsi constituée, le chrome se trouve placé entre l'arsenic et le vanadium ; l'or, entre l'hydrogène et l'osmium; le plomb, entre l'étain et le cadmium ; le carbone, entre le bore et l'antimoine, etc. Cette énumération suffit à elle seule pour montrer que la classification de Berzélius n'indique aucune des propriétés des corps en dehors de celle qui lui a servi de base.

2° Loi périodique de M. Mendeléef. — De son côté, M. Mendeléef, en dressant une table des corps simples rangés d'après l'ordre de grandeur de leurs poids atomiques, a découvert d'intéressantes relations entre ces poids et les propriétés des substances considérées ; il a cru pouvoir formuler comme loi générale que « les propriétés des corps simples, la constitution de leurs combinaisons, ainsi que les propriétés de ces dernières, sont des fonctions périodiques des poids atomiques des éléments ». (*Journal de la Société chimique russe*, t. Ier, p. 60, — 1869).

Non seulement, pour lui, les propriétés des corps simples d'une même famille varient régulièrement, comme leurs poids atomiques, de manière a en être de véritables fonctions ; non seulement, entre les poids atomiques de corps appartenant à deux familles naturelles, en apparence très éloignées, on peut trouver les mêmes rapports avec addition ou soustraction d'un facteur à peu près constant, mais encore, entre les corps qui occupent le même rang dans chaque famille, il existe des rapports qui se reproduisent périodiquement ; les poids atomiques de même rang, toujours semblablement modifiés en passant d'une famille à l'autre, constituent un certain nombre de périodes successives parallèles que M. Mendeléef porte au nombre de 12. Voyons comme il les constitue :

Petites périodes. — Pour cela faire, mettant à part l'hydrogène qu'il regarde comme le seul représentant connu d'une première série. il en forme une seconde avec les 7 corps qui ont, après lui, le plus faible poids atomique, puis une troisième avec les 7 corps dont les poids atomiques sont les plus faibles après ceux-là. ce qui lui donne les lignes suivantes :

H — 1						
Li — 7	Gl — 9,4	Bo — 11	C — 12	Az — 14	O — 16	Fl — 19
Na — 23	Mg — 24	Al — 27,3	Si — 28	Ph — 31	S — 32	Cl — 35,5

Arrêtons-nous ici un instant. Nous constatons : 1° que certains membres correspondants de la deuxième et de la troisième ligne, lithium et sodium, azote et phosphore, fluor et chlore, etc., sont des corps analogues donnant lieu à des combinaisons analogues ; 2° que le caractère des éléments se modifie à mesure que le poids atomique s'accroît : ainsi, si l'on compare les combinaisons hydrogénées et oxygénées des éléments d'une même série, on voit la limite de saturation de chacun des éléments varier régulièrement et progressivement, sans qu'on puisse intercaler des termes intermédiaires entre ceux d'aucune des deux séries ; leurs quatre derniers termes sont seuls aptes à se combiner à l'hydrogène pour donner les types saturés RH^4, RH , RH^2, RH, et le caractère de ces composés varie en même temps que leur formule ; tandis que les acides fluorhydrique et chlorhydrique sont des acides énergiques très stables sous l'influence de la chaleur, l'eau et l'hydrogène sulfuré jouent le rôle d'acides faibles et résistent moins à l'échauffement ; l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré sont des bases facilement décomposables ; le formène et l'hydrogène silicié sont des corps neutres. De même, si nous envisageons les oxydes supérieurs anhydres que peuvent former les éléments de la troisième série :

$$Na^2O, MgO, Al^2O^3, Si^2O^4, Ph^2O^5, S^2O^6, Cl^2O^7$$

les propriétés basiques vont en diminuant du premier terme au troisième, qui déjà peut se comporter comme un acide, et, à partir de celui-ci, l'acidité devient de plus en plus marquée.

Tout en signalant ces remarques de M. Mendeléef, il faut observer cependant de suite que glucinium et magnésium, bore et aluminium, n'ont que fort peu d'analogies; qu'en disposant les corps simples à côté les uns des autres en suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, on est conduit à ranger le chrome à côté du soufre, le manganèse auprès du chlore ; que le Didyme (138), doit être remplacé par le Néodyme (93,8) et le Praséodyme (95,8) qu'il faudrait mettre quelque part entre le Zirconium (90) et le Molybdène (96) ;

que le tellure dont le poids atomique est 127,9, d'après les dernières déterminations de M. Metzner, désobéit au principe fondamental de la table, la distribution par ordre croissant des poids atomiques ; que le sodium s'unit à l'hydrogène pour former un hydrure dont les propriétés sont bien différentes de celles de l'hydrure de lithium ; que Na^2O et S^2O^6 ne sont pas les oxydes supérieurs du sodium et du soufre. Sans insister pour le moment sur ces faits, et quoi qu'il en soit, une série de sept éléments choisis, comme nous venons de le dire, est ce que M. Mendeléef appelle une *petite période*, et en continuant à ranger les éléments d'après la grandeur de leur poids atomique et par petites périodes, l'éminent chimiste russe a dressé la table suivante (p. 462), à double entrée, dans laquelle chacune des périodes occupe une ligne horizontale, et qui se trouve divisée en 7 colonnes verticales ou *groupes* qui constituent des familles naturelles. Mais afin que les groupes ne contiennent que des éléments présentant entre eux une certaine analogie, M. Mendeléef a été obligé de constituer après les trois premières périodes un huitième groupe en dehors des sept admis tout d'abord, groupe qui renferme des corps dont les poids atomiques sont très voisins les uns des autres, et dont l'existence est nécessaire pour que le zinc vienne se placer dans le second groupe, l'arsenic dans le cinquième, le sélénium dans le sixième, qui renferment déjà des éléments qui leur sont analogues.

De plus, il devient extrêmement difficile de trouver place dans les colonnes du tableau pour les nouveaux éléments de l'air ; si on admet comme poids atomiques de l'hélium et de l'argon les nombres 4 et 40, l'argon viendrait dans la table se superposer au calcium ; certains arguments établissent d'ailleurs que ces gaz forment dans la table périodique des corps une série située entre celles du fluor et celle du sodium :

1° Le rapport entre leurs chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant est 1,66.

2° Si les densités doivent être considérées comme identiques aux poids atomiques, comme c'est le cas pour des gaz diatomiques tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, il n'y a

Classification des corps simples en séries périodiques

FORMES SUPÉRIEURES DE COMBINAISON	GROUPE I	GROUPE II	GROUPE III	GROUPE IV	GROUPE V	GROUPE VI	GROUPE VII	GROUPE VIII
	TYPE M^2O	TYPE M^2O^2	TYPE M^2O^3	TYPE M^2O^4 RH^4	TYPE M^2O^5 RH^3	TYPE M^2O^6 RH^2	TYPE M^2O^7 RH	TYPE M^2O^8 R^2H
Série périod. I..	1=H							
— II..	Li = 7	Gl=9,4	Bo=11	C=12	Az=14	O=16	Fl=19	
— III..	23=Na	24=Mg	27=Al	28=Si	31=Ph	32=S	35=Cl	
— IV.	K =39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	Va=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
— V..	63=Cu	65=Zn	68=Ga	72=Ge	75=As	78=Se	80=Br	
— VI.	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=93	»	Ru = 104, Rh = 104, Pd=106, Ag = 108
— VII	108=Ag	112=Cd	113=In	118=Sn	122=Sb	125=Te	127=I	
— VIII	Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140	»	»	»	
— IX..	»	»	»	»	»	»	»	
— X	»	»	Er=178	La=180	Ta=182	Tu=184	»	Os = 195, Ir = 197, Pt=198, Au = 199
— XI.	199=Au	200=Hg	204=Tl	207=Pb	208=Bi	»	»	
— XII.	»	»	»	Th=230	»	Ur=240	»	

pas place pour ces corps dans le tableau périodique ; le groupe des éléments qui les englobe est le suivant :

Hydrogène [1]	Hélium	Lithium	Glucinium
1	4	7	9
Fluor	Néon	Sodium	Magnésium
19	20	23	24
Chlore	Argon	Potassium	Calcium
35,5	40	39	40
Brome	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Iode	Xénon	Césium	Baryum
127,9	128	133	137

Les propriétés de ces corps : indice de réfraction, volume atomique, points de fusion et d'ébullition, densité des gaz, température et pression critiques, montrent une gradation intéressante, qui ne permet pas cependant de prédire avec certitude une propriété quelconque de l'un de ces gaz, celles des autres étant connues.

— Le tableau étant constitué comme l'a formé M. Mendeléef, voilà ce qu'il en fait ressortir :

1° Entre deux éléments consécutifs d'une même série, la différence des poids atomiques est toujours comprise entre des limites fort resserrées, ce qui oblige à laisser certains vides. Dans la quatrième série, par exemple, entre le calcium et le titane, dont les poids atomiques sont 40 et 48, il doit se trouver la place d'un élément inconnu, d'abord parce que la différence 48—40 est supérieure au double de la moyenne des différences constatées entre les poids atomiques des corps de cette quatrième série ; ensuite et surtout parce que le titane, analogue du silicium et du carbone, doit tomber dans le quatrième groupe qui renferme déjà ces deux derniers corps. Les vides ainsi laissés dans les séries correspondent à des éléments inconnus ; le scandium est venu en effet, remplir le vide laissé entre le calcium et le titane.

2° La différence moyenne qui existe entre les poids

(1) — Pour les raisons qui conduiraient à placer l'hydrogène à la tête du groupe du fluor, Voir : Orme-Masson : *Chem. News*, 1896, p. 283.

atomiques des corps d'une même série et ceux des corps de même rang de la série suivante est à peu près constante, et représentée par deux valeurs différentes ; cette différence est égale à 16 environ pour les trois premières séries ; elle est comprise entre 24 et 28 pour les autres.

3° Pour former les oxydes supérieurs d'une même série, l'oxygène augmente régulièrement par quantités égales quand on va du commencement à la fin de la série ; pour former les combinaisons hydrogénées limites, l'hydrogène diminue régulièrement par quantités égales, quand on va du commencement à la fin de la série.

4° Si on laisse de côté les deux premières, on voit qu'entre les séries de rang pair ou les séries de rang impair comparées entre elles, il y a plus d'analogie que si on compare une série de rang pair avec une de rang impair ; les métalloïdes appartiennent surtout aux impaires, les métaux se montrent principalement dans les paires. Dans le cinquième groupe, par exemple, vanadium, niobium, tantale appartiennent aux séries paires, tandis que phosphore, arsenic, antimoine se trouvent dans les séries impaires. D'autre part, les corps de rang pair, ou de rang impair, c'est-à-dire pris de deux en deux rangs dans un même groupe, se correspondent mieux que deux corps consécutifs : le calcium, le strontium, le baryum, par exemple, qui dans le second groupe occupent des rangs pairs, sont plus analogues entre eux que magnésium et calcium, ou calcium et zinc, etc... Il est à noter encore qu'en général les éléments des séries paires ne se combinent pas à l'hydrogène et ne forment pas de radicaux organo-métalliques, tandis que ceux des séries impaires donnent fréquemment des composés de cette nature.

5° Les éléments de la seconde série semblent se comporter tout autrement que les autres, leurs propriétés de se combiner à l'hydrogène et de former des radicaux organo-métalliques les rapprochent des corps des séries impaires ; d'autre part, cette série ne contient pas de huitième groupe comme en ont les autres séries paires ; enfin la différence entre les poids atomiques de ses éléments et ceux des corps correspondants

de la quatrième série est comprise entre 32 et 36, tandis qu'à quelques exceptions près, la différence moyenne entre les poids atomiques de corps correspondants des séries paires consécutives est voisine de 46. M. Mendeléef admet que les rapports des masses chimiques se trouvant modifiés, ce changement entraîne une perturbation corrélative dans les propriétés qui sont sous leur dépendance, et il désigne sous le nom d'*éléments typiques*, pour caractériser leur allure spéciale, les corps de la seconde série réunis à l'hydrogène.

Sans méconnaître l'intérêt considérable qui s'attache à ces remarques, il est cependant impossible de ne pas considérer que les faits qu'elles visent et font ressortir sont moins généraux qu'il ne semble à première vue. Les relations numériques ne sont qu'approchées, et les valeurs des différences oscillent entre des limites assez écartées. Ce qui concerne les combinaisons supérieures avec l'hydrogène n'est applicable qu'à peu d'éléments, le plus grand nombre d'entre eux ne s'unissant pas à ce gaz ; et cependant nous trouvons précisément dans les séries paires le potassium qui s'y combine, ainsi que font très vraisemblablement le rubidium et le césium qui lui sont si analogues, le palladium, le fer, le nickel qui sont, eux aussi, capables de former des hydrures, comme probablement l'argent, d'après les expériences de M. Le Châtelier et celles de M. Berthelot ; en revanche, dans la deuxième série, le glucinium, et peut-être le bore ne donnent pas de combinaisons hydrogénées. En ce qui concerne, d'autre part, les combinaisons supérieures avec l'oxygène, la formule donnée à celles qui figurent au tableau ne représente pas toujours, et nous l'avons déjà remarqué, le corps le plus oxydé que peut donner l'élément considéré ; bref, il semble d'une façon générale que les remarques de M. Mendeléef soient applicables non pas à tous les corps des séries, mais seulement à un certain nombre d'entre eux.

D'autre part, pour combler les vides de chaque famille on y a intercalé des éléments qui lui sont manifestement étrangers, comme le molybdène entre le sélénium et le tellure, le tungstène et l'uranium qui sont placés à la suite ; à la série du lithium on a ajouté l'hydrogène en tête et à la fin le

cuivre, puis l'argent, puis l'or ; tout ceci, dit M. Berthelot, (*Orig. de l'alchimie*, 310) touche à la fantaisie.

Grandes périodes. — Nous avons signalé l'existence d'un huitième groupe renfermant des métaux dont les poids atomiques diffèrent peu les uns des autres. M. Mendeléef place l'or, l'argent et le cuivre à la fois dans ce groupe et dans le premier ; dans celui-ci, parce qu'il regarde la forme de leurs combinaisons inférieures comme les rangeant à la suite de l'hydrogène et du sodium ; dans le huitième, parce que, quoique la forme limite de leurs oxydes n'atteigne pas le type R^2O^8, ce groupe renferme des corps tels, que les oxydes de chaque série paire contiennent de moins en moins d'oxygène à mesure que leur poids atomique augmente. Cette particularité de trois éléments constituant à la fois le dernier terme d'une série paire et le premier de la série impaire suivante, jointe à ce fait que les ressemblances entre éléments sont plus intenses quand on compare entre eux ceux qui se correspondent, soit dans les séries paires, soit dans les séries impaires, alors qu'il n'y a que de faibles analogies entre les membres correspondants de deux séries consécutives, ont suggéré à M. Mendeléef l'idée que les petites périodes pourraient bien n'être que des fragments de périodes plus grandes formées par l'union d'une série paire avec une série impaire reliées entre elles par les corps du huitième groupe ; et laissant de côté les deux premières séries, les éléments typiques, il a constitué les grandes périodes suivantes de 17 membres :

K = 39	Rb = 85	Cs = 133	....	....
Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	....	....
....	Yt = 82?	Di = 138	Er = 178	....
Ti = 48	Zr = 90	Ce = 140	La = 180	Th = 231
Va = 51	Nb = 94	....	Ta = 182	....
Cr = 52	Mo = 96	....	Tu = 184	Ur = 240
Mn = 55	....	....	....	....
Fe = 56	Ru = 104	....	Os = 195	....
Co = 59	Rh = 104	....	Ir = 197	....
Ni = 59	Pd = 106	....	Pt = 198	....

Cu = 63	Ag = 108	. . . .	Au = 199	. . . .
Zn = 65	Cd = 112	. . . .	Hg = 200	. . . .
. . . .	In = 113	. . . .	Tl = 204	. . . .
. . . .	Sn = 118	. . . .	Pb = 207	. . . .
As = 75	Sb = 122	. . . .	Bi = 208	. . . .
Se = 78	Te = 125	. . . .	. . . .	. . . .
Br = 80	I = 127	. . . .	. . . .	. . . .

Ces grandes périodes (1), qui commencent par un métal pour finir par un métalloïde, rappellent la classification électrochimique de Berzélius, à cela près que chaque période semble former une série absolument distincte des autres, les premiers et les derniers termes ayant des caractères bien tranchés. Cependant, M. Mendeléef n'admet pas qu'il en soit ainsi ; il regarde la « série des éléments comme ininterrompue et représentant jusqu'à un certain degré une fonction en spirale. »

Éléments atomanalogues. — Quoi qu'il en soit, M. Mendeléef considère la place d'un élément dans le système des petites périodes comme tout à fait déterminée par son poids atomique et la forme supérieure de son oxyde : si R est un élément placé dans une série entre deux autres éléments X et Y, si R′ et R″ sont les éléments qui lui correspondent dans les séries de même degré (paires ou impaires) qui précèdent et qui suivent celle à laquelle R appartient, la position de R sera définie par le schéma :

$$\begin{matrix} X' & R' & Y' \\ X & R & Y \\ X'' & R'' & Y'' \end{matrix}$$

(1) — : Ce sont là les périodes de M. Mendéleef. On pourrait les compléter en ajoutant à la première le Gallium (70) et le Germanium (72,4) ; à la quatrième le Thulium (171) et l'Ytterbium (173); il faudrait d'autre part y substituer : Titane (50) ; Cuivre (63,3) ; Sélénium (79,4) ; Strontium (87,7) ; Yttrium (89) : Indium (113,4); Antimoine (120) ; Tellure (127,9) ; Erbium (166) ; Lanthane (138) ; Osmium (199) ; Iridium (198) ; Platine (197) ; Or (197), ce qui modifierait l'ordre, puis faire passer le Vanadium (102,6) de la 1re à la 2e période ; le Cérium (92) de la 3e à la 2e ; le Néodyme (93,8) et le Praséodyme (95,8) entreraient dans la 2e, tandis que le Didyme disparaîtrait de la 3e ; avec 40 comme poids atomique, l'Argon se superposerait au Calcium, en prenant 20 pour ce poids il rentrerait dans les éléments typiques.

avec la relation approximative $R'' - R = R - R'$, chacune de ces différences étant voisine de 46 ; la position du sélénium, par exemple, sera définie par :

Ph	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Te	I

M. Mendeléef appelle éléments *atomanalogues* du sélénium, le soufre, l'arsenic, le brome et le tellure qui l'entourent immédiatement, et il regarde le poids atomique d'un élément comme la moyenne des poids atomiques des éléments atomanalogues ; celui du sélénium sera $\frac{32 + 75 + 80 + 125}{4} = 78$ [1], nombre sensiblement égal à celui 79,4 que l'expérience a fourni. Cette propriété a conduit M. Mendeléef à modifier certains poids atomiques, en particulier celui du tellure qui, d'après la position qu'il occupe, doit être égal à $\frac{127 + 122}{2} = 125$ [2] environ ; malheureusement Berzélius avait trouvé 128,3 et si les expériences faites de 1857 à 1898 par différents chimistes, avaient conduit à des nombres variant entre 124,7 et 127,9, celles plus récentes (1898) de M. Metzner, faites avec du Tellure d'une pureté exceptionnelle, ont confirmé la valeur 127,9. Non seulement la position d'un élément sera définie comme on vient de le dire, mais le savant auteur admet de plus que les propriétés de cet élément seront une sorte de moyenne entre celles de ses atomanalogues, de telle sorte qu'il devient possible d'indiquer approximativement le poids atomique et les propriétés des corps simples inconnus dont la place est marquée par les vides qui subsistent dans les diverses séries. L'expérience a confirmé ces vues ; dans le troisième groupe et la cinquième série, il existe un vide entre le zinc et l'arsenic ; M. Mendeléef a nommé *ekaaluminium* le corps qui doit remplir cette place ; il a écrit que son poids

(1) — Avec les nombres actuellement adoptés : $\frac{32 + 75 + 80 + 128}{4} = 78,75$.

(2) — Avec les nombres actuellement adoptés : $\frac{127 + 120}{2} = 123,5$.

atomique serait 68, que son oxyde serait un sesquioxyde; que l'acide sulfhydrique précipitera de ses dissolutions un sesquisulfure insoluble dans les sulfures alcalins; que le métal s'obtiendra facilement par voie de réduction; qu'il sera facilement fusible, mais presque fixe et non oxydable au contact de l'air; que sa densité sera 5,9, celle de son oxyde environ 5,5; qu'enfin cet oxyde, soluble dans les acides énergiques, formera un hydrate amorphe insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis, et capable de constituer un alun plus soluble que celui d'aluminium. Ces propriétés s'accordent avec celles que M. Lecoq de Boisbaudran a reconnues au *gallium* qui fond à 30°,1, dont la densité est 5,96 et le poids atomique 69,8. De même le *scandium* est venu occuper à l'intersection de la quatrième série et du troisième groupe la place de l'élément hypothétique que M. Mendeléef avait appelé *ekabore* en indiquant son poids atomique et ses propriétés principales; le *germanium* dont le poids atomique est 72,3 correspond à l'*ekasilicium* de M. Mendeléef dans la cinquième série, entre l'arsenic et le gallium.

Malgré ces coïncidences remarquables, il n'en est pas moins vrai qu'en définitive, toutes ces relations numériques entre éléments d'un même groupe ne sont qu'approximatives; les poids atomiques ne varient pas avec une régularité rigoureuse, et c'est peut-être là la cause des variations non régulières que l'on observe dans les propriétés des éléments. La loi périodique ne se présente à nous qu'avec un caractère vague, celui d'une généralisation empirique, et la relation entre les propriétés des corps et leur poids atomique, si elle existe, est vraisemblablement une fonction compliquée de plusieurs variables encore inconnues. La loi périodique semble mettre en évidence la périodicité du rapport entre le poids atomique et la forme de la combinaison des éléments; mais même réduite à ces termes, elle ne rend pas compte de l'existence de certains composés. M. Mendeléef a exagéré la valeur de cette propriété mal définie, qu'il appelle la valeur limite de combinaison d'un élément, et qui paraît être une sorte d'atomicité déguisée; les types limites RX, RX^2, RX^3, ne rendent compte que d'un certain nombre de composés dans

les trois premiers groupes. Au premier, les polysulfures alcalins se rapportent aux types RX^3, RX^4, RX^5, les peroxydes à RX^2, RX^4, les periodures à RX^3 ; au second groupe, les peroxydes des métaux alcalino-terreux correspondent non à MO, mais à MO^2 ou M^2O^4 ; dans le troisième l'oxychlorure de bore répond au type RX^4, le fluoborate de potasse à RX^5 comme formes limites de combinaison, etc... Les partisans de la loi périodique ont essayé de tourner la difficulté en supposant qu'on peut étendre aux trois premiers groupes les variations régulières que présentent les combinaisons hydrogénées dans les quatre derniers, et prolonger jusqu'au premier groupe la remarque de M. Mendeléef, que, du huitième au quatrième groupe, les hydrates contiennent le même nombre d'atomes d'hydrogène que les composés hydrogénés correspondants. Malgré ces hypothèses, les hydrates, les fluosilicates, les fluotitanates, etc., demeurent en contradiction avec le principe de la limite supérieure de combinaison, et montrent bien qu'on ne peut tirer aucune conclusion rigoureuse de cette propriété qui ne paraît pas susceptible d'être définie avec précision.

Il est impossible enfin de ne pas signaler à l'attention du critique et du philosophe, l'artifice commode à l'aide duquel les auteurs du système sont parvenus à y comprendre non seulement tous les corps connus, mais aussi tous les corps possibles ; cet artifice consiste à former le tableau avec des termes qui ne diffèrent pas, en somme, de plus de deux unités, termes assez resserrés pour que nul corps nouveau, quel qu'il soit, ne puisse tomber en dehors des mailles du filet ; la chose est d'autant plus assurée, que les différences périodiques, ou raisons de la progression, comportent souvent dans leurs applications aux poids atomiques connus, des variations de une à deux unités. Il y a là, comme partout d'ailleurs, un *à peu près* perpétuel qui jette quelque ombre sur tout le système ; il ne s'agit plus ici des fractions d'unité qui séparent les uns des autres les multiples de l'hydrogène, et qu'on a objectées à l'hypothèse de Prout et de Dumas ; nous constatons cette fois des écarts bien plus grands dont aucune explication théorique n'a été donnée, et qui ôtent aux

nouveaux rapprochements une grande partie de leur valeur philosophique. En tolérant de pareils écarts, et en multipliant suffisamment les termes réels ou supposés des comparaisons, il sera toujours facile aux partisans d'un système, quel qu'il soit, de se déclarer satisfaits. Aussi doit on se garder d'attacher une valeur scientifique trop grande à des cadres si élastiques; on doit surtout éviter de leur attribuer les découvertes passées ou futures auxquelles ils ne conduisent point en réalité d'une manière précise et nécessaire, et il faut se garder aussi de voir là les lois fondamentales de la chimie, et les bases de sa certitude (Berthelot: *Origines de l'alchimie* 309-312).

Ainsi, nous le voyons, aucune des tentatives faites pour arriver à une classification rationnelle des corps simples n'a pu aboutir, aucun des principes sur lesquels on a essayé de baser une telle classification n'a permis d'arriver à un résultat satisfaisant.

Impossibilité d'une classification naturelle. — Il semble d'ailleurs qu'en l'état actuel de nos connaissances, il ne soit pas possible d'arriver à autre chose qu'à constituer des groupes plus ou moins naturels, mais incomplètement définis et mal délimités. Sans doute, les corps que nous appelons *simples* constituent parmi les FORMES de la matière un ensemble tout particulier de substances qui se trouvent rapprochées par une constitution intime différente de celle des corps composés, mais cependant cette différence ne va pas jusqu'à en faire des êtres d'une nature exceptionnelle; les corps simples, tout comme les corps composés, ne sont que des FORMES d'une matière pesante unique, formes caractérisées par leur poids atomique ou leur poids moléculaire qui définit en eux le poids de substance capable d'entrer en combinaison, et par la nature de leur mouvement particulaire. Ces deux qualités dominent de haut toutes les propriétés de la matière, et s'il est commode de rattacher aux corps simples tous les composés auxquels ils peuvent donner naissance, comme, dans un ordre d'idées plus restreint, il est commode de rattacher aux carbures d'hydrogène un grand nombre de composés organiques, cela ne paraît pas nécessaire.

Parmi les composés eux-mêmes, il existe des substances tout à fait à part, et quoiqu'elles ne présentent pas dans leur chaleur spécifique les particularités de haute importance que nous avons signalées comme appartenant aux éléments, il n'en est pas moins vrai qu'elles se conduisent en général comme eux ; que dans une classification naturelle, il serait bien difficile de songer à placer le cyanogène ailleurs qu'auprès des éléments halogènes, l'ammonium ailleurs qu'auprès des métaux alcalins, et de ne pas reconnaître que beaucoup de radicaux organo-métalliques se comportent comme de véritables métaux. Et cependant, cyanogène, ammonium, radicaux, ne sont pas des éléments au sens ordinaire du mot ; nous savons les décomposer en autres substances dont le poids est le même que celui de la matière employée, ce qui n'a pu être fait pour aucun élément proprement dit.

D'autre part, de ce que deux éléments sont analogues, il n'en résulte pas nécessairement que tous les composés que l'on y rattache doivent présenter entre eux les mêmes rapports d'analogie, lors même qu'ils possèdent des compositions semblables ; nous admettons qu'il en doit être ainsi, mais rien ne rend cette condition obligatoire. S'il s'agit de deux métaux analogues, le fer et le manganèse, par exemple, il serait certainement d'un très grand intérêt de rencontrer la même relation, le même parallélisme entre leurs oxydes, leurs chlorures, leurs sulfates, leurs azotates, etc.; mais il n'en est pas nécessairement ainsi et, en général, il n'en est pas ainsi ; et comme au fond tous ces sels ne renferment plus ni fer ni manganèse, que ce sont des FORMES matérielles qui ont une individualité propre tout en gardant les traces de leur origine, on conçoit que, suivant que ces traces seront plus ou moins profondes, les rapports d'analogie qu'ils présentent puissent être plus ou moins étroits, et surtout plus ou moins semblables à ceux qu'offraient entre eux les métaux considérés.

En définitive, nous voyons bien qu'au fond, toutes les FORMES de la matière pesante sont définies de la même manière et que si, parmi elles, les *éléments* actuels occupent une place spéciale exigée par certaines propriétés qui semblent n'appartenir qu'à eux, ils ne sortent pas du rang pour cela; tout près

d'eux viennent prendre place, malgré les différences qui les distinguent, certains composés comme l'ammonium et le cyanogène. Au commencement du siècle, la chaux et les alcalis, qui avaient résisté à tous les moyens, alors connus, de décomposition, étaient regardés comme des substances d'une nature spéciale ; telle découverte, analogue à celle de la pile, peut surgir d'un moment à l'autre, conduire à la destruction des corps réputés simples et, ouvrant aux chimistes de nouveaux horizons, faire disparaître la notion actuelle d'éléments en rendant ceux-ci comparables à l'ammonium et au cyanogène, à cela près cependant qu'ils se montreront constitués d'une tout autre manière et décomposables par des procédés tout à fait différents.

La chimie nous met en présence d'un nombre énorme de corps qui diffèrent entre eux par leur poids moléculaire et leur force vive intérieure, c'est-à-dire en présence de FORMES diverses de la matière pesante, dont les unes sont voisines des autres, tandis que certaines s'écartent beaucoup entre elles ; au fond, toutes existent au même titre, et c'est peut-être une illusion d'espérer trouver un jour la loi suivant laquelle se classent ces formes dont le nombre est vraisemblablement illimité. Peut-être constituent-elles simplement les anneaux d'une chaîne immense, anneaux caractérisés par le poids moléculaire de la matière qui les constitue, et représentant chacun, à lui seul, un système dont tous les éléments n'auraient de commun que le poids moléculaire, leurs autres propriétés variant entre des limites plus ou moins resserrées ; chaque anneau contiendrait l'ensemble des *aspects* que peut revêtir une même FORME, *aspects* dont rien non plus ne limite le nombre, et dans lesquels le poids moléculaire demeurant invariable, la quantité de matière pesante comprise sous l'unité de volume varie entre certaines limites, entraînant avec elle des modifications corrélatives dans l'ensemble des propriétés ; on conçoit que toutes ces qualités variables ne puissent former les assises d'une classification naturelle. La nature et la quantité du mouvement dont les particules des corps sont animées, la masse de ces particules, c'est-à-dire le poids moléculaire, paraissent

être les deux données fondamentales qui caractérisent les différents corps, et c'est dans la connaissance de ces données seules qu'il peut être possible de trouver les bases d'une classification naturelle en dehors de laquelle nous ne pouvons constituer que des groupes non homogènes et incomplètement délimités.

ERRATA

Page 87,	ligne 20	. . . . .	*au lieu de* : $Q_{cal.}$, *lire* : $Q^{cal.}$
— 197,	— 8	en remontant.	*au lieu de* : laminages, *lire* : laminage
— 316,	— 4	en remontant.	*au lieu de* : certaines séléniures, *lire* : certains séléniures
— 340,	— 9	en remontant.	*au lieu de* : $SO^3 + 2\ H_2O$, *lire* : $SO^3 + 2\ H^2O$
— 373,	— 17	en remontant.	*au lieu de* : tantôt des azotures; *lire* : tantôt des azotures,
— 435,	— 6	. . . . .	*au lieu de* : qui ensemble donnent, *lire* : qui, ensemble, donnent

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

LES MÉTAUX CONSIDÉRÉS EN EUX-MÊMES

CHAPITRE PREMIER. — ORIGINE DES MÉTAUX

PREMIÈRE SECTION. — Des gîtes métallifères.

DEUXIÈME SECTION. — Origine des minerais. — Reproduction artificielle des minéraux métallifères.

CHAPITRE II. — EXTRACTION DES MÉTAUX DE LEURS MINERAIS.

PREMIÈRE SECTION. — Préparation des minerais.

Pages.

DEUXIÈME SECTION. — Traitement métallurgique des minerais préparés.

CHAPITRE III. — Des modifications isomériques des métaux

CHAPITRE IV. — De la nature des métaux

CHAPITRE V. — Propriétés générales des métaux

DEUXIÈME PARTIE

LES MÉTAUX DANS LEURS RELATIONS AVEC LES AUTRES CORPS

CHAPITRE VI. — Des combinaisons en général.

CHAPITRE VII. — Action des métaux sur les corps simples.

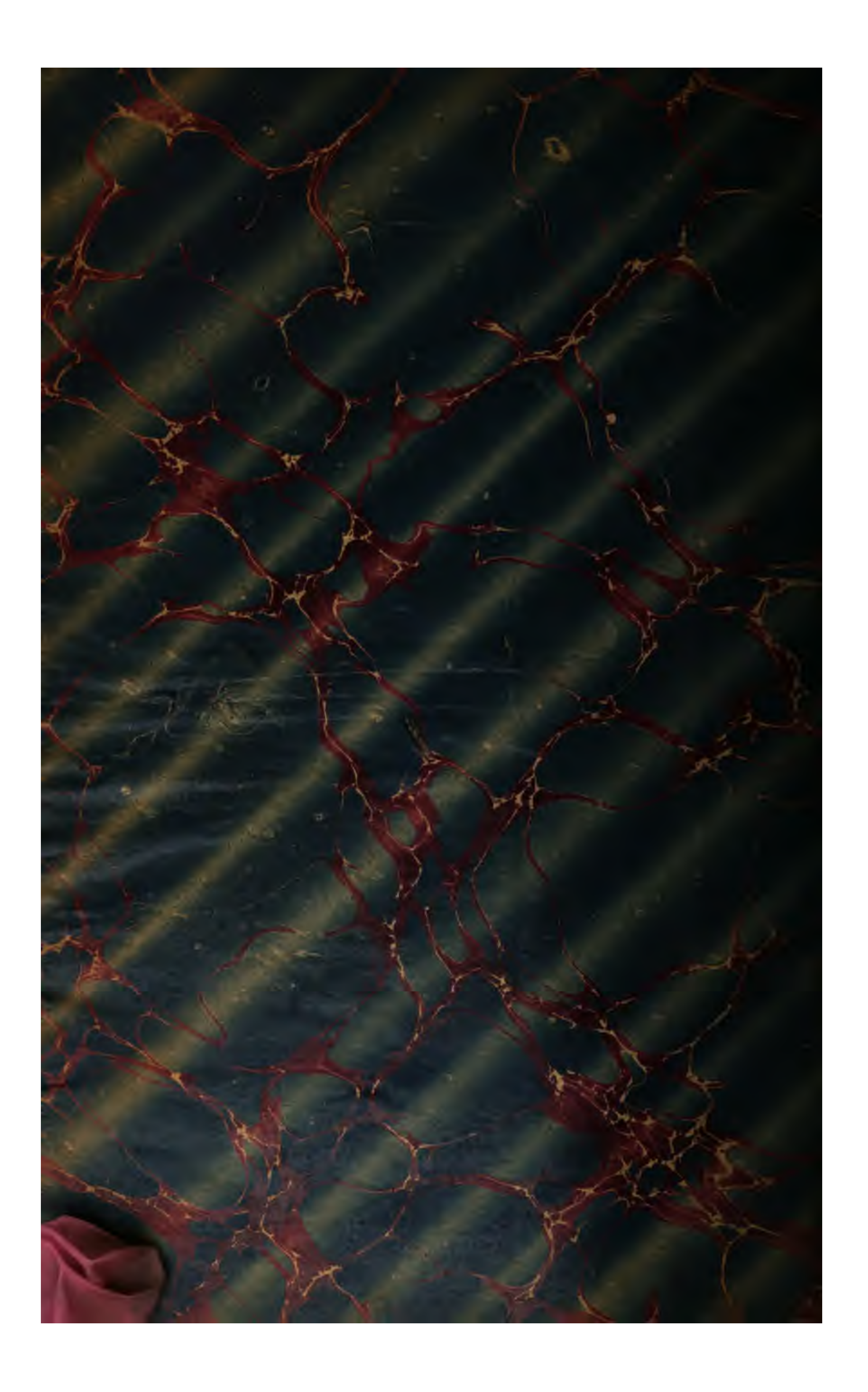
PREMIÈRE SECTION. — Action des métaux les uns sur les autres. Alliages.

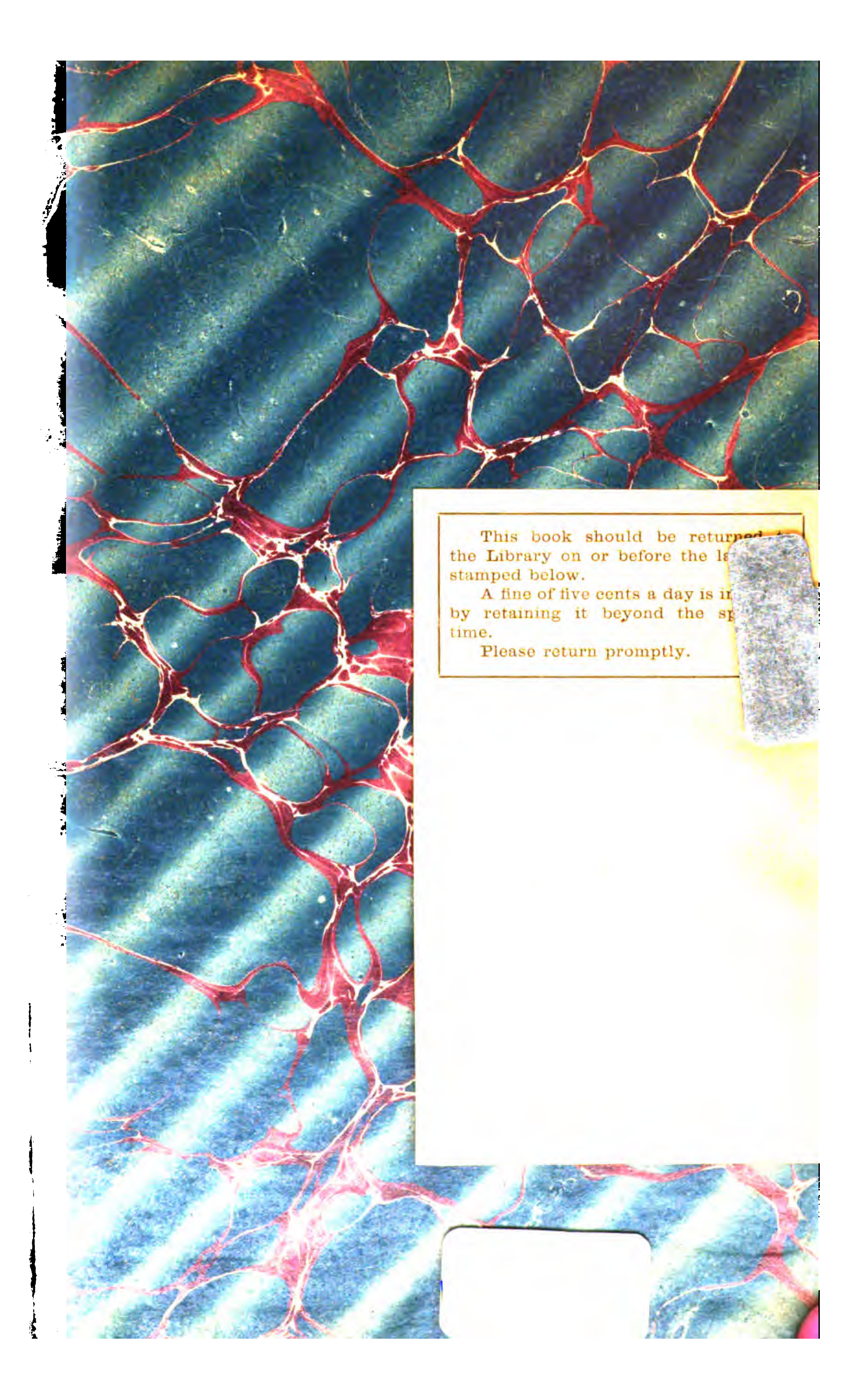
DEUXIÈME SECTION. — Action des métaux sur les autres corps simples

CHAPITRE IX. — Retour des métaux au sol.

CHAPITRE X. — Classification des métaux.

LILLE. — LE BIGOT FRÈRES, IMPRIMEURS-ÉDITEURS







Chem 459.02
Introduction a l'etude des metau
Cabot Science 001383029
3 2044 091 942 086